Environment Canada
Environmental Protection Service

Environnement Canada
Service de la protection de l'environnement

National Inventory of Sources and Emissions of Chlorine (1978)

Canada

Economic and Technical Review
Report EPS 3-EP-83-8

Environmental Protection Programs Directorate
December 1983

44/50

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERVICE REPORT SERIES

Economic and Technical Review Reports relate to state-of-the-art reviews, library surveys, industrial inventories, and their associated recommendations where no experimental work is involved. These reports are undertaken either by an outside agency or by the staff of the Environmental Protection Service.

Other categories in the EPS series include such groups as Regulations, Codes, and Protocols; Policy and Planning; Technology Development; Surveillance; Training Manuals; Briefs and Submissions to Public Inquiries; and, Environmental Impact and Assessment.

Inquiries pertaining to Environmental Protection Service Reports should be directed to the Environmental Protection Service, Environment Canada, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 1C8.

NATIONAL INVENTORY OF SOURCES AND EMISSIONS OF CHLORINE (1978)

Program Management Branch
Environmental Protection Programs Directorate
Environmental Protection Service
Environment Canada

EPS 3-EP-83-8
December 1983

Notice

Any comments concerning the contents of this report should be directed to:

Mr. Arthur Sheffield
Program Management Branch
Environmental Protection Service
Environment Canada
Ottawa, Ontario
K1A 1C8

© Minister of Supply and Services Canada 1983
Cat. No. En 48-3/83-8
ISBN 0-662-52825-5
BEAUREGARD PRESS LIMITED

ABSTRACT

Atmospheric emissions of chlorine from various Canadian sources have been estimated for the year 1978. The data presented in this report are summarized in Table 1.

Total chlorine emissions to the atmosphere in 1978 were estimated at 5802 tonnes. The largest contributor was the sulphate pulping industry, accounting for 70.2% of the total. British Columbia and Quebec accounted for 35.3% and 25.9% of the total, respectively.

Whenever possible the most recent Canadian data were used in estimating the emissions. These estimates will require modification as further data become available.

TABLE 1 SUMMARY OF CHLORINE EMISSIONS BY PROVINCE AND SECTOR, 1978 (tonnes)

	Nfld.	P.E.I.	N.S.	N.B.	Que.	Ont.	Man.	Sask.	Alta.	B.C.	Yuk. & NWT	Canada	% Total
Natural Emissions*													
Industrial Processes													
Chlor-Alkali Industry	-	-	1	1	7	13	-	1	5	8	-	36	0.6
Sodium Chlorate Production	-	-	46	128	476	97	56	-	-	508	-	1311	22.6
Sulphate Pulping Industry	-	-	99	315	726	917	N	177	318	1520	-	4072	70.2
Sulphite Pulping Industry	N	-	17	27	84	32	N	-	-	9	-	169	2.9
Primary Aluminum Production	-	-	-	-	205	-	-	-	-	N	-	205	3.5
Miscellaneous Industrial Sources	N	N	N	N	2	4	< 1	< 1	1	1	N	9	0.2
Total	N	N	163	471	1500	1063	56	178	324	2046	N	5802	
% Total	N	N	2.8	8.1	25.9	18.3	1.0	3.1	5.6	35.3	N		

* Unknown

N - Negligible

TABLE OF CONTENTS

		Page
ABSTRACT		i
LIST OF FIGURES		v
LIST OF TABLES		vi
1	INTRODUCTION	1
1.1	Scope	1
1.2	Natural Occurrence	1
1.3	Properties and Uses	1
1.4	Manufacture of Chlorine	3
2	CHLORINE EMISSIONS - SOURCES AND MAGNITUDE	5
2.1	Natural Emissions	5
2.2	Emissions from Industrial Processes	5
2.2.1	Chlor-Alkali Industry	5
2.2.2	Sodium Chlorate Production	7
2.2.3	Sulphate (Kraft) Pulping Industry	11
2.2.4	Sulphite Pulping Industry	13
2.2.5	Primary Aluminum Production	13
2.2.6	Miscellaneous Industrial Sources	15
2.3	Emissions from Fuel Combustion - Stationary Sources	15
2.4	Emissions from Transportation Sources	16
2.5	Emissions from Solid Waste Incineration	16
2.6	Emissions from Miscellaneous Sources	17
REFERENCES		18
BIBLIOGRAPHY		19

LIST OF FIGURES

Figure		Page
1	CHLOR-ALKALI PLANTS IN CANADA, 1978	4
2	FLOW DIAGRAM OF MERCURY CELL PROCESS	8
3	FLOW DIAGRAM OF DIAPHRAGM CELL PROCESS	9
4	FLOW DIAGRAM OF SODIUM CHLORATE PRODUCTION	10
5	FLOW DIAGRAM OF KRAFT PULPING PROCESS	12
6	FLOW DIAGRAM OF SULPHITE PULPING PROCESS	14

LIST OF TABLES

Table		Page
1	SUMMARY OF CHLORINE EMISSIONS BY PROVINCE AND SECTOR, 1978	iii
2	PHYSICAL PROPERTIES OF CHLORINE	2
3	CHLORINE EMISSIONS FROM MISCELLANEOUS INDUSTRIAL SOURCES, 1978	16

1 INTRODUCTION

1.1 Scope

This report identifies sources of and quantities of atmospheric emissions of chlorine in Canada for 1978. A major part of the information contained in this report was gathered through questionnaires. The remaining data were obtained from literature, from data developed through previous inventory studies, from Statistics Canada publications and from contact with various trade associations and appropriate government agencies.

Whenever possible the most recent available Canadian data were used in estimating the emissions. The chlorine emissions estimates presented are the best approximations possible and give a good indication of the magnitude of emissions in Canada for the base year 1978.

1.2 Natural Occurence

The natural occurrence of free chlorine gas is extremely rare due to the high reactivity of chlorine with many substances (1). Chlorine is found in nature only in combined forms of which salt (NaCl), sylvite (KCl) and carnallite ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$) are a few of the most common. In addition, quantities in saline lakes, underground brines and oceans are virtually limitless. Volcanic gases also contain very small amounts of chlorine gas (2). The average crustal abundance of chlorine is 0.15% (2).

1.3 Properties and Uses

Chlorine is found in Group VII A of the periodic table. This group, consisting of fluorine, chlorine, bromine, iodine and astatine is called halogens, from the Greek meaning "salt formers".

Under normal temperatures and pressures, elemental chlorine is a yellowish, poisonous gas about 2.5 times as dense as air. It has a distinctive penetrating odour. Chlorine is non-flammable; however, it is highly reactive and, like oxygen, supports combustion of many materials, particularly with metals. Chlorine reacts with water to form hydrochloric acid (HCl) and hypochlorous acid (HClO). It also forms a hydrate ($Cl_2 \cdot 8H_2O$) below 9.6°C. While dry chlorine does not react with copper, iron, lead, nickel and steel at normal temperatures, moist chlorine reacts with almost all metals except gold, platinum and titanium. Chlorine is very reactive with non-metallic elements but does not react with oxygen and nitrogen at normal temperatures. Chlorine reacts readily with hydrogen to yield hydrogen chloride. It also reacts strongly with many organic

compounds, yielding chlorinated organic compounds. Some physical properties of chlorine are shown in Table 2 (2).

TABLE 2 PHYSICAL PROPERTIES OF CHLORINE (2)

Molecular Formula	Cl_2 (as a diatomic gas)
Atomic Number	17
Molecular Weight	35.46
Isotopes	35, 37
Boiling Point (°C)	-34.05
Melting Point (°C)	-100.98
Colour, gas	Greenish-yellow
Colour, liquid	Clear amber
Odour (Characteristic)	Penetrating and Irritating
Density, gas, dry, 0°C (g/litre)	3.21
Density, liquid 0°C (g/litre)	14.68
Solubility, 20°C (vol Cl_2 per vol H_20)	2.3
Vapour Pressure 20°C (kP)	191.93

The odour threshold for chlorine is set at 1.0 mg/m^3 (0.3 ppm), while a threshold limit value (TLV) of 3.0 mg/m^3 (1 ppm) has been established as a permissible concentration for an eight-hour working day (2).

A major end-use of chlorine is in the manufacture of chemicals. These include inorganic chemicals such as hydrochloric acid, chlorine dioxide (bleaching agent), hydrazine (rocket fuel) and chlorinated organic chemicals such as halocarbons (chlorofluoromethanes) and chlorinated solvents including ethylene dichloride (a gasoline anti-knock additive).

Another large and expanding use is the production of plastics. Vinyl chloride (CH_2 = CHCl), a building block for certain plastics, may be polymerized into polyvinyl chloride (PVC). Vinylidene chloride (CH_2 = C Cl_2) may be polymerized into polyvinylidene chloride. Plastics containing chlorine appear on the market as protective films, floor-coverings, electrical insulation, piping, upholstering, synthetic rubber, etc.

A very important use of chlorine is in the pulp and paper industry. Most of the chlorine for this end-use is in elemental form or used as chlorine dioxide. Both materials are bleaching agents used to produce white paper.

Chlorine is used to disinfect drinking water and sewage, a small but important use from a human welfare standpoint. Another small use of chlorine is in the manufacture of agricultural chemicals such as insecticides, germicides, rodenticides and herbicides. Other miscellaneous uses include household bleach, pharmaceuticals, cosmetics, metal extractants, lubricants, flame retardants, adhesives, food additives and hydraulic fluids.

1.4 Manufacture of Chlorine

In Canada in 1978 there were 13 chlor-alkali plants producing 940 700 tonnes of chlorine (3). The locations of these plants are shown in Figure 1.

Three processes are generally used in the manufacture of chlorine: mercury cell, diaphragm cell and ion exchange membrane cell (see Section 2.2.1 for detailed process description). Because of the need to comply with the federal regulations on mercury emissions, most of the chlor-alkali plants using mercury cells have ceased operation while the use of diaphragm cells is increasing.

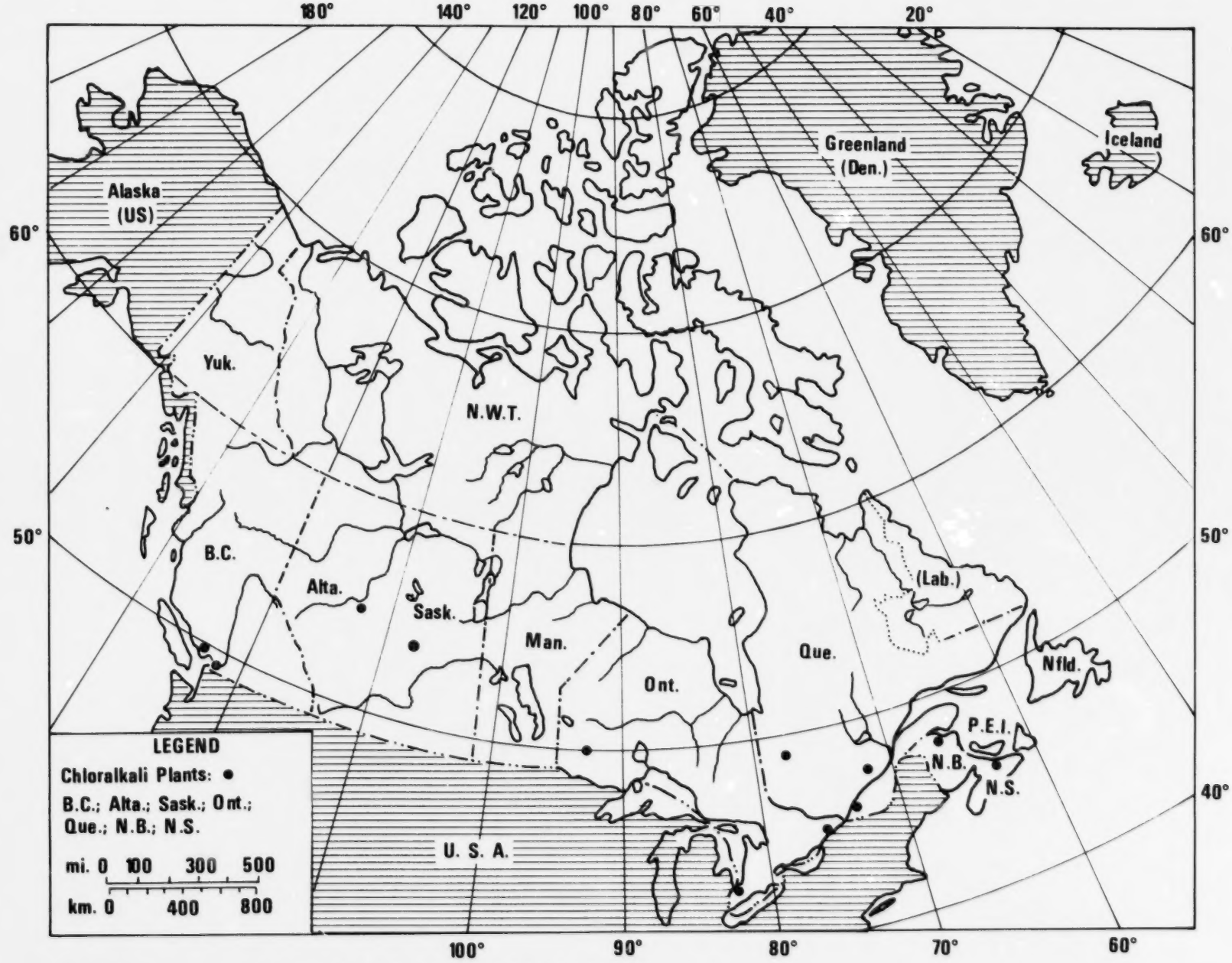


FIGURE 1 CHLOR-ALKALI PLANTS IN CANADA, 1978

2 CHLORINE EMISSIONS - SOURCES AND MAGNITUDE

2.1 Natural Emissions

Background concentrations of chlorine in the ambient air are not available, although the literature discusses at length concentrations of various chlorine compounds (e.g., chlorides) (4).

Chlorine at low concentrations may be formed by various atmospheric reactions. For example, chlorine compounds and nitrogen dioxide may react to form nitrosyl chloride, which can decompose photochemically to yield free chlorine (and nitric oxide). Free chlorine may also be formed in the atmosphere by the reaction of the chloride ion and ozone.

"Free" molecular chlorine gas (Cl_2) is rapidly photolyzed by visible solar radiation-producing chlorine atoms. Once the chlorine atoms have been produced, they propagate chain reactions and produce other reactive free-radical species. The end product of many of these reactions is hydrogen chloride (4).

2.2 Emissions from Industrial Processes

Emissions have been estimated for industrial processes in selected sectors of the Canadian economy. These sectors were selected because the nature of the activity indicated that they were likely to emit chlorine. As previously mentioned, emission data were obtained from questionnaires, from emission factors developed through these questionnaires or published in the literature, and from information obtained through private communications.

Emissions from fuel combustion attributable to these industrial processes were categorized as industrial fuel combustion/stationary sources. However, chlorine emissions from industrial fuel combustion were negligible because most of the chlorine emitted from fuel combustion was in the form of hydrogen chloride (see Section 2.3). Emissions of hydrogen chloride were not within the scope of this report.

2.2.1 Chlor-Alkali Industry (5). When two electrodes are immersed in an electrolyte solution and an electric current is passed between them, the electrolyte is decomposed. This process is known as electrolysis and the assembly of electrodes, solution and containing vessel is referred to as an electrolytic cell. If the electrolyte is a solution of sodium chloride, the products of electrolysis are chlorine, caustic soda (sodium hydroxide)

and hydrogen. The feed material in the Canadian chlor-alkali industry is predominantly sodium chloride (brine).

The net reaction is:

$$\underset{\text{(Sodium Chloride)}}{2\,NaCl} + \underset{\text{(Water)}}{2H_2O} + \text{electrical energy} \longrightarrow \underset{\text{(Sodium Hydroxide)}}{2NaOH} + \underset{\text{(Chlorine)}}{Cl_2} + \underset{\text{(Hydrogen)}}{H_2}$$

In a simple cell it is possible for the products to mix and react. Chlorine will react with the sodium hydroxide in solution to produce sodium hypochlorite and sodium chloride. Chlorine will also react violently with hydrogen to produce hydrogen chloride. To preserve the desired products, chlorine and sodium hydroxide cells have been developed to prevent mixing. All commercial cell designs provide for continuous withdrawal of products and continuous feeding of salt solution.

The cell types that have been most widely used are the mercury cell and the diaphragm cell. In the mercury cell, the cathode (negative) is formed by a stream of mercury flowing continuously across the base of the cell. Sodium (metal) formed at the cathode reacts with the mercury to form sodium amalgam. This amalgam is removed from the cell and prevents the sodium from reacting with the chlorine liberated at the anode (positive). The sodium amalgam is subsequently reacted with water to form sodium hydroxide and hydrogen. Federal regulations to control mercury in liquid effluents (1972) and atmospheric emissions of mercury (1975) have resulted in the closure of or conversion to the diaphragm process in 10 chlor-alkali mercury cell plants. Only five Canadian plants still used the mercury cell process as of the end of 1982.

In the diaphragm cell, a permeable diaphragm separates the anode and cathode, preventing chlorine from coming into contact with sodium hydroxide or hydrogen. Most diaphragms are composed of asbestos fibres deposited on steel cathodes. Anodes have traditionally been made of graphite (service life several months) but recently metal anodes (service life up to seven years) have found wide acceptance.

A third type of cell, developed recently, is the membrane cell, in which the physical separation of chlorine and sodium hydroxide is achieved by an ion exchange membrane. DuPont has developed commercial membranes of perfluorinated hydrocarbon polymers which are marketed under the trade name "Nafion". Some members of the Nafion family are permeable to sodium ions, but impermeable to the other ions and molecules present. Because chloride ions cannot pass from the anode compartment to the cathode compartment, and there is no flow of liquid through the membrane, the sodium

hydroxide solution formed in the cathode compartment is largely salt free. The operating life of membranes has yet to be proved under commercial conditions but it is thought to be several years. In construction and configuration, membrane cells are similar to diaphragm cells.

Flow diagrams of the mercury cell process and diaphragm cell process are shown in Figures 2 and 3 (5).

The major sources of atmospheric emissions of chlorine from the production processes are: the blow gas resulting from the cooling of chlorine leaving the anode compartment; the process for removal of water from chlorine gas by drying it with sulphuric acid; and the air blowing of the depleted brine stream in the mercury cell process.

A chlorine emission factor of 3.79×10^{-5} tonne per tonne of chlorine produced from chlor-alkali plants was derived from the questionnaire responses. Using the derived emission factor and the production of chlorine (3, 6), chlorine emissions from the chlor-alkali industry were estimated at 36 tonnes for 1978.

2.2.2 Sodium Chlorate Production. Sodium chlorate is produced by the electrolysis of saturated acidulated brine containing a small amount ($\sim$2 g/L) of sodium dichromate. The products of the electrolysis are sodium hydroxide at the cathode and chlorine at the anode, but since there is no diaphragm in the cell, mixing occurs and sodium hypochlorite is formed, which is then immediately oxidized to chlorate. The net reation is:

$$\underset{\text{(sodium chloride)}}{NaCl\ (aq)} + \underset{\text{(water)}}{3\ H_2O\ (\ell)} \xrightarrow{\text{(energy)}} \underset{\text{(sodium chlorate)}}{NaClO_3\ (aq)} + \underset{\text{(hydrogen)}}{3H_2\ (g)}$$

Barium chloride is introduced to precipitate the chromate present. After the precipitate has settled, the clear liquor is pumped through a sand filter to evaporator tanks where it is neutralized with soda ash and evaporated in a double effect evaporator. After the liquor has been allowed to settle to remove sodium chloride, it is filtered, cooled, spun in a centrifuge and dried. A process flow diagram of sodium chlorate production is shown in Figure 4.

The primary sources of emissions in the production of sodium chlorate are the electrolysis process and the cell off-gases. A chlorine emission factor of 5.12×10^{-3} tonne per tonne of sodium chlorate produced was derived from questionnaire responses. Using this emission factor and total production, chlorine emissions from sodium chlorate production were estimated at 1311 tonnes in 1978.

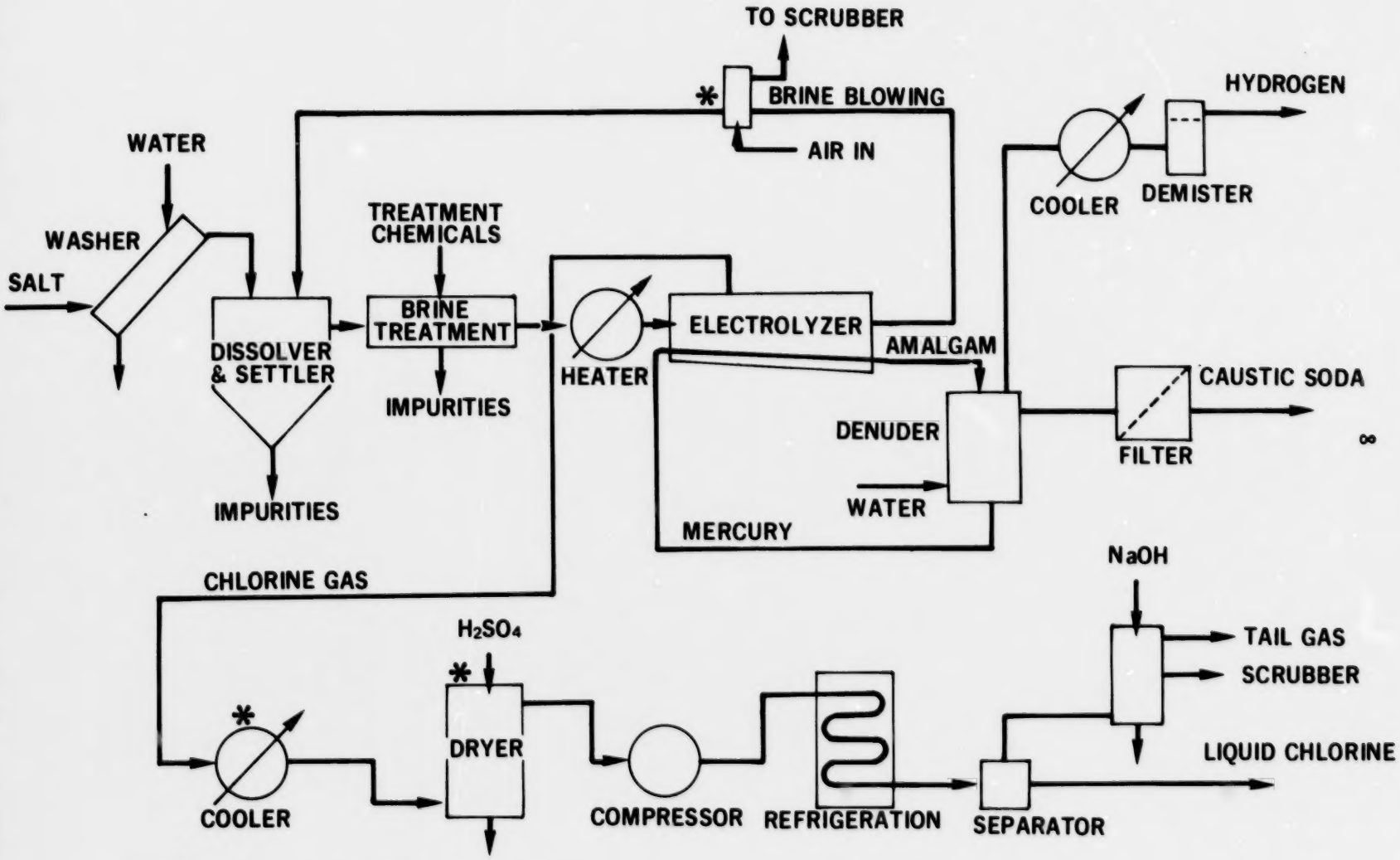
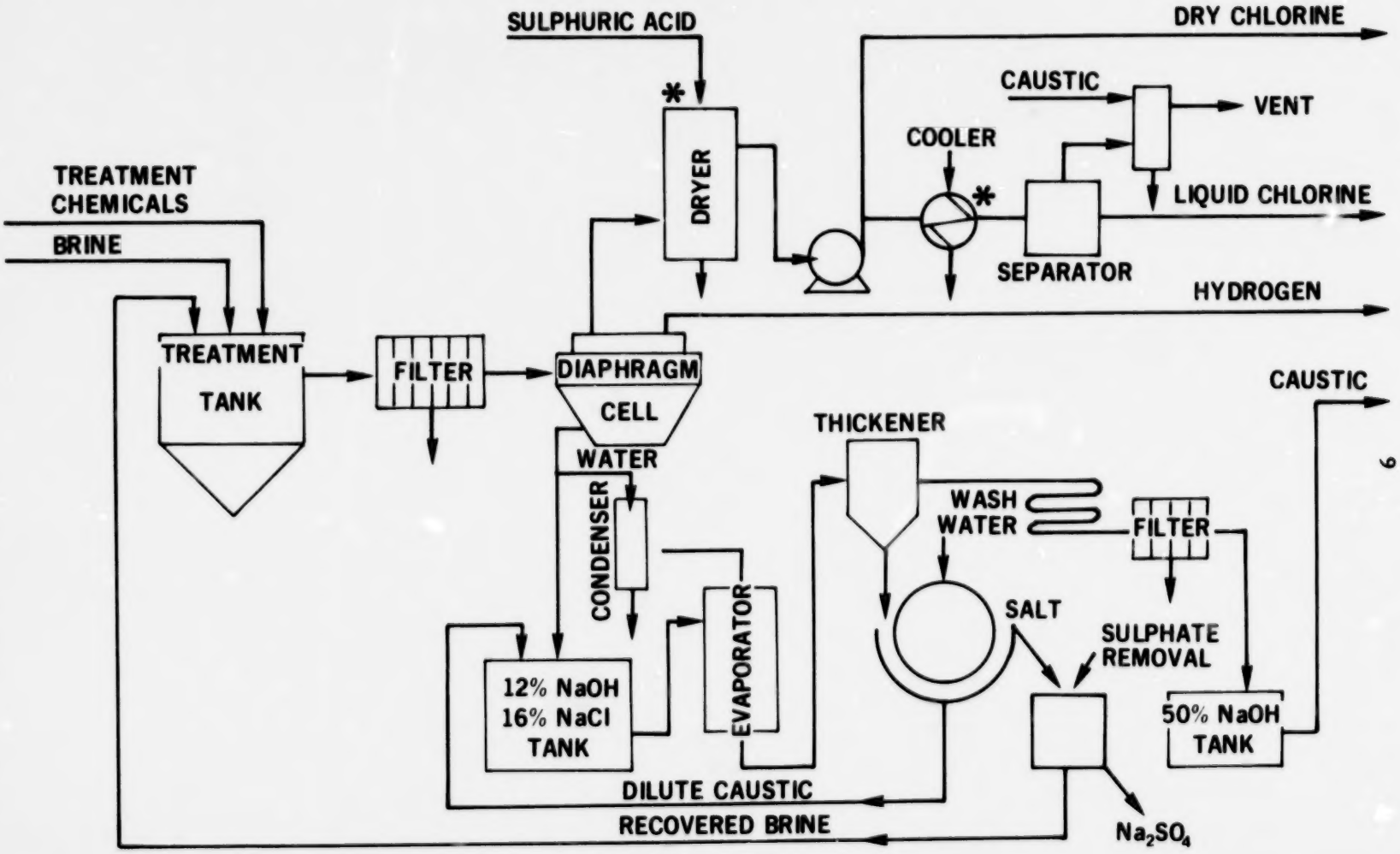
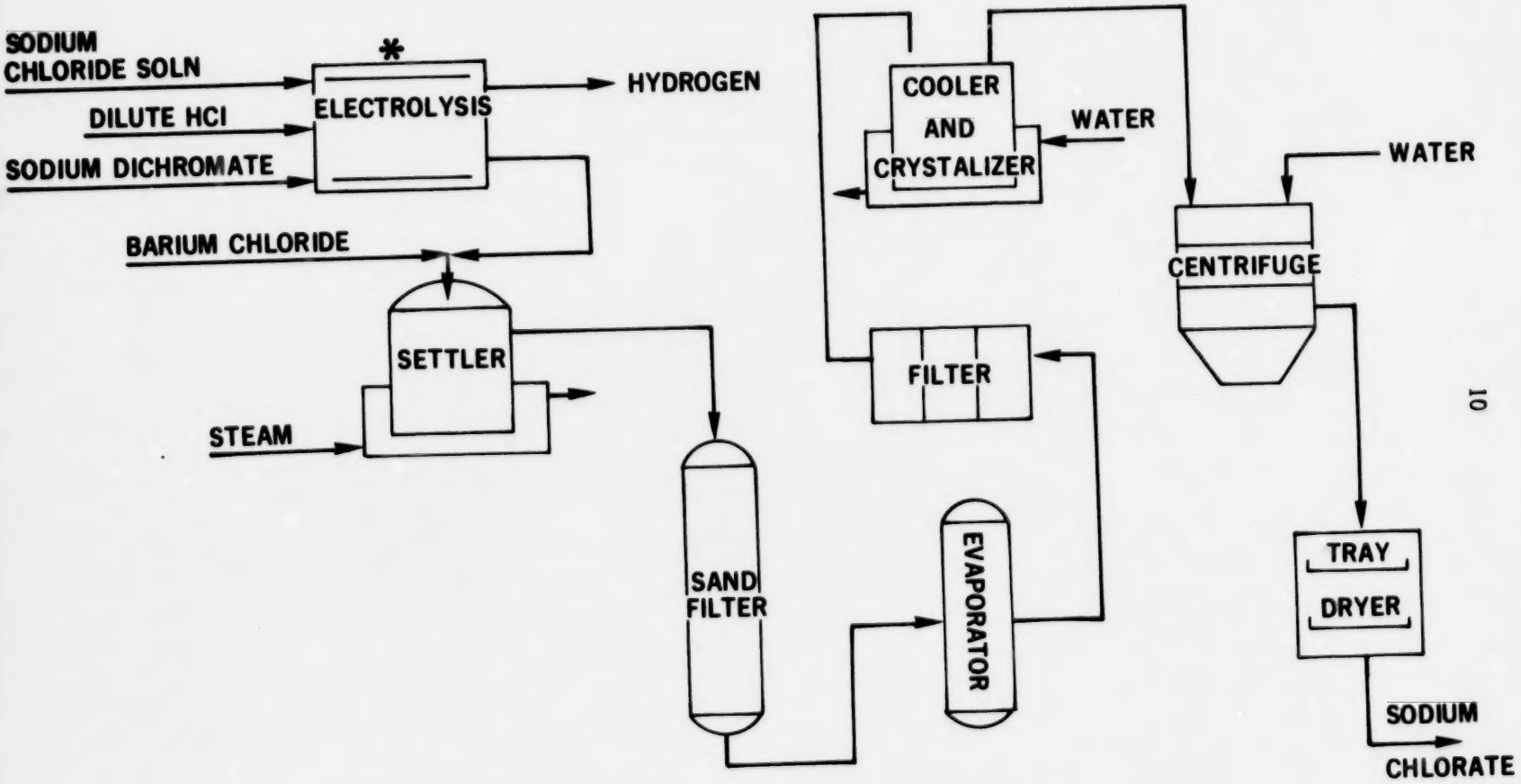


FIGURE 2 FLOW DIAGRAM OF MERCURY CELL PROCESS



* Primary Sources of Chlorine Emissions

FIGURE 3 FLOW DIAGRAM OF DIAPHRAGM CELL PROCESS



* Primary Sources of Chlorine Emissions

FIGURE 4 FLOW DIAGRAM OF SODIUM CHLORATE PRODUCTION

2.2.3 Sulphate (Kraft) Pulping Industry. Chemical wood pulping involves the extration of cellulose from wood by dissolving the lignin, which binds the cellulose fibres together. In the sulphate process, wood chips are cooked under pressure in a digester with white liquor consisting of an aqueous solution of sodium sulphide and sodium hydroxide. When cooking is complete, the digester contents are discharged into a blow tank where most of the cooking liquor (now referred to as black liquor) containing dissolved lignin is drained off. From this point the weak black liquor is concentrated and burned to recover chemicals, while the pulp is washed, cleaned and bleached.

Typically the weak black liquor is first concentrated in multiple-effect evaporators to about 50% solids and is then further concentrated in a direct contact evaporator to 60 to 70% solids. This latter unit is a cyclonic or venturi scrubber or a cascade evaporator utilizing direct contact between hot flue gases from the recovery furnace to achieve final concentration of liquor. In newer systems, final concentration occurs in an additional evaporator stage called a concentrator. The concentrated liquor is sprayed into the recovery furnace where the organic fraction burns and the inorganic fraction (smelt) falls to the bottom of the furnace. The smelt is dissolved to form green liquor which is conveyed to the recausticizing section where lime (CaO) is added to produce sodium hydroxide and precipitate calcium carbonate. Water is removed from the lime sludge and calcined in a rotary kiln to regenerate lime.

Crude pulp fibres are washed and cleaned and may be used without further treatment to make unbleached pulp and, in turn, kraft paper, box board, etc. Alternatively, the cleaned pulp goes to a bleach plant where various combinations of chlorine, chlorine dioxide, sodium hypochlorite and caustic treatments are used to achieve pulp brightness.

A typical flow diagram for the sulphate pulping process is shown in Figure 5 (7). The principal source of chlorine emissions from sulphate wood pulping is the bleach plant. Emissions may occur from the chlorine dioxide generators, the bleaching retention towers, the washer hoods and the seal tanks. Caustic scrubbers are generally used on the bleach plant vents to remove the chlorine gases.

Chlorine emissions were calculated by applying an emission factor of 0.64×10^{-3} tonnes chlorine/tonne pulp produced to sulphate pulp production and assuming that 75% of the pulp was bleached in Eastern Canada, 100% bleached in Saskatchewan and Alberta and none bleached in Manitoba. The province of British Columbia provided their own estimates of chlorine emissions (8).

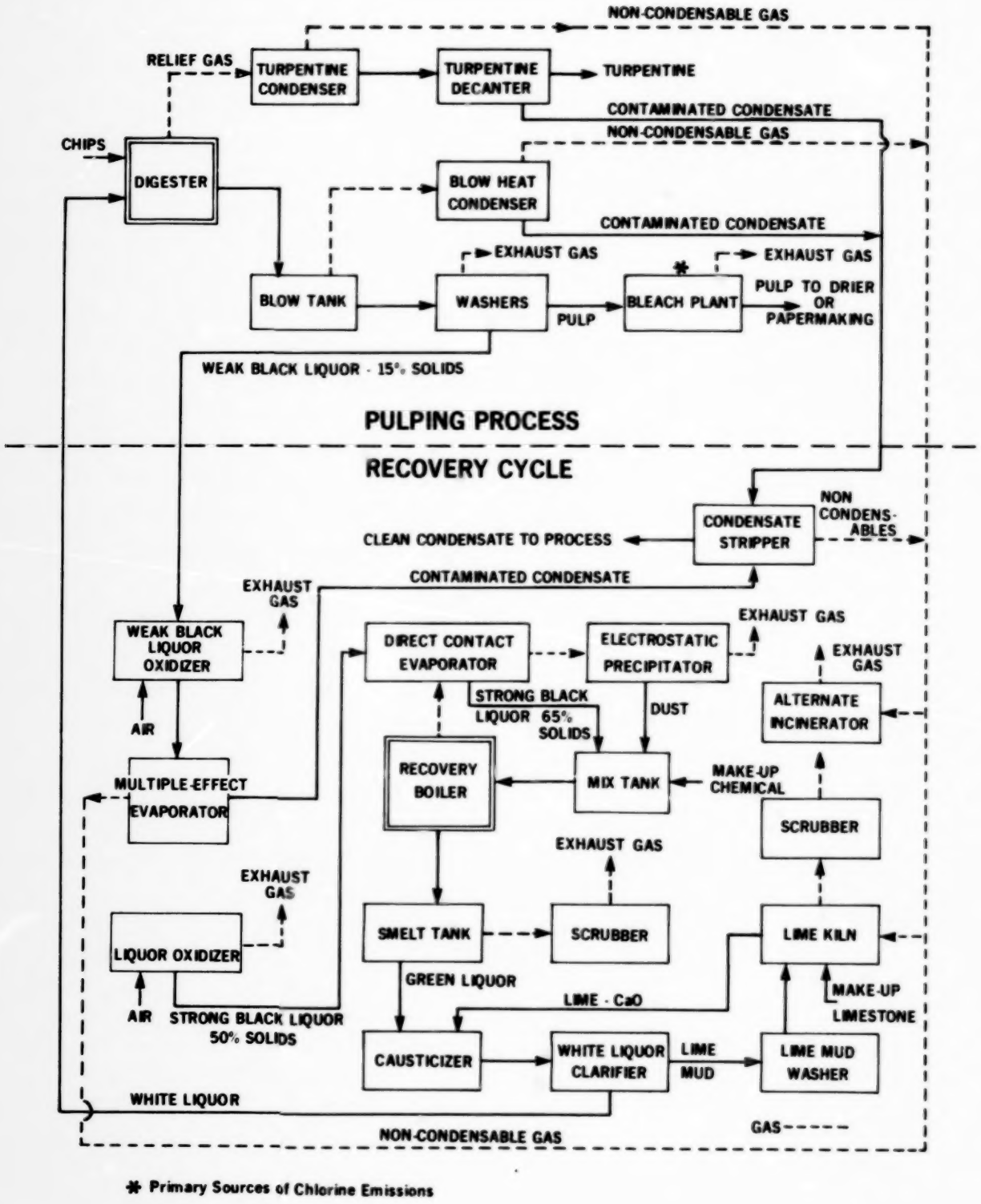


FIGURE 5 FLOW DIAGRAM OF KRAFT PULPING PROCESS

Total chlorine emissions from the sulphate pulping industry were estimated at 4072 tonnes for 1978.

2.2.4 Sulphite Pulping Industry. The processes involved in the production of sulphite pulp are similar to those described for kraft pulp (Section 2.2.3). Wood chips are heated under pressure in an aqueous solution of cooking chemical to produce a fibrous slurry. The cooking chemical (acid) is usually prepared in an "acid plant" by burning sulphur and reacting the sulphur dioxide produced in an absorption tower with a solution (or slurry) of an inorganic chemical base (carbonate or hydroxide of magnesium, calcium, sodium or ammonia). The acid is usually fortified with sulphur dioxide relief from the digesters to give the required concentration for cooking the pulp. During the last 15 years, most of the sulphite mills have converted from the acid sulphite process to the bisulphite process for the making of newsprint. This is a modified sulphite process which uses sodium or magnesium bisulphite as the cooking chemical. The cooking medium contains very little sulphurous acid and is less acidic than in the acid sulphite process; therefore higher temperatures and pressures are used. The cooking reactions are more selective in removing lignin, producing a stronger pulp at higher yields (7).

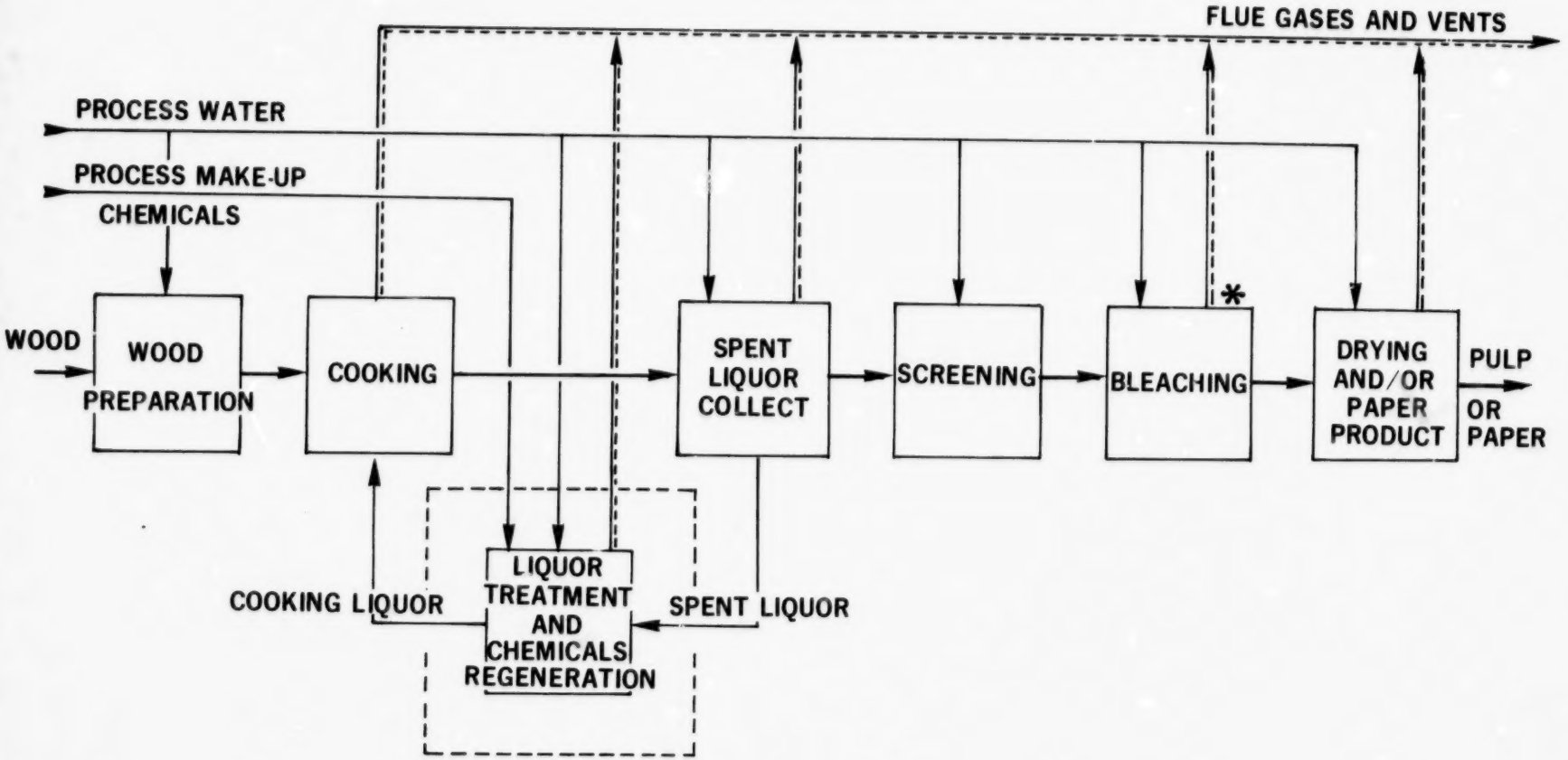
The sulphite pulp is treated as in sulphate pulping mills, including a bleaching operation. A typical flow diagram for the sulphite pulping process is shown in Figure 6 (9).

The principal source of chlorine emissions is the bleaching process. The use of water or caustic scrubbers on bleach plant vents generally provides satisfactory control.

A chlorine emission factor of 2.7×10^{-4} tonne per tonne of sulphite pulp was derived from questionnaire data. Based on this emission factor and sulphite pulp production, and assuming that 25% of the pulp is bleached, except in Newfoundland and in Manitoba where no bleaching is done, chlorine emissions from the sulphite pulping industry were estimated at 169 tonnes.

2.2.5 Primary Aluminum Production. In the production of aluminum, bauxite is treated to produce alumina which is then treated to produce aluminum metal. In 1978, only one plant in Canada produced alumina. In the production of alumina, bauxite ore is crushed and ground. Sodium hydroxide is mixed with the bauxite and the mixture is digested to produce sodium aluminate. The net reaction is:

$$\underset{\text{(bauxite)}}{Al_2O_3 \cdot 3H_2O} + \underset{\text{(sodium hydroxide)}}{2NaOH} \longrightarrow \underset{\text{(sodium aluminate)}}{2NaAlO_2} + \underset{\text{(water)}}{4H_2O}$$



* Primary Sources of Chlorine Emissions

FIGURE 6 FLOW DIAGRAM OF SULPHITE PULPING PROCESS

Impurities such as ferric oxide, silica and titania are settled out of solution forming a precipitate called "red mud". The sodium aluminate liquor is filtered and pumped into precipitation tanks where, after about 60 hours, aluminum hydroxide is precipitated out of solution. The partially dried aluminum hydroxide is calcined to yield 99% pure alumina (10, 11). Of the total alumina produced at the one Canadian plant in 1978, approximately 50% was shipped to other plants in Quebec. Two plants in Quebec and British Columbia imported alumina.

At the one plant in Canada producing alumina, sodium hydroxide was produced by the electrolysis of a brine solution. Most of the chlorine produced by this process was liquefied and sold. The rest entered the atmosphere primarily as hydrogen chloride.

Metallic aluminum is produced by the electrolytic reduction of pure alumina in a bath of fused cryolite (Na_3AlF_6). Soderberg cells employ continuously-formed consumable carbon anodes where the anode paste is baked by the energy of the reduction cell itself. Molten aluminum collects at the cathode while oxygen is liberated at the anode. Molten aluminum is drawn off periodically from the bottom of the cell. The electrolysis cell operates continuously and fresh alumina is added when necessary. The aluminum is cast into pig form or used for alloy casting (10, 11).

In alloy casting, chlorine gas, nitrogen gas, and sodium chloride are used to reduce oxidation losses and remove impurities. Only one primary aluminum producing plant in Canada reported chlorine emissions (205 tonnes) from casting operations in 1976. Similar emissions are assumed to have existed in 1978.

2.2.6 Miscellaneous Industrial Sources. The following industrial sources were investigated to determine their contribution to total chlorine emissions: secondary smelting and casting of aluminum, non-ferrous metal alloy castings, production of detergent and cleaning compounds, and various chemical industries (e.g., chlorination of phenol, production of chlorinated hydrocarbon, etc.).

These industrial sources were found to contribute approximately 9 tonnes to total chlorine emissions, as summarized in Table 3.

2.3 Emissions from Fuel Combustion - Stationary Sources

Stationary fuel combustion sources are grouped in four categories: power generation, residential, commercial, and industrial uses. The main fuels used are gaseous (natural gas, propane, butane), diesel oils, light oils, heavy oils and coal.

TABLE 3 CHLORINE EMISSIONS FROM MISCELLANEOUS INDUSTRIAL SOURCES, 1978

Source	Emissions (kg)	
Secondary Smelting and Casting of Aluminum	132	
Non-Ferrous Metal Alloy Castings	124	
Detergents and Cleaning Compounds	8300	
Chemical Industries	717	
Total	9273	≈9 tonnes

Of these fuels, only certain types of coal (midwestern U.S. coal) have high chlorine content. However, emissions from combustion are largely in the form of hydrogen chloride or chloride salts. One experiment showed that 93-98% of the chlorine was emitted as hydrogen chloride with the remainder remaining in the ash (4, 12). Chlorine emissions from stationary sources of fuel combustion are therefore considered negligible.

2.4 Emissions from Transportation Sources

The transportation sources considered in this section are: gasoline-powered motor vehicles, railroads, marine vessels, aircraft, off-road use of gasoline, and diesel-powered engines. The main types of fuels are: gasoline, diesel oil, heavy oil, light oil, aviation fuel, and kerosene. There is little or no chlorine content in any of these fuels with the exception of motor vehicle gasoline. Substances such as ethylene dichloride used with lead anti-knock compounds have been added to gasoline. However, estimated emissions of chlorine gas from motor vehicles are negligible (4).

2.5 Emissions from Solid Waste Incineration

Municipal incinerators normally have capacities in excess of 50 tonnes per day and are usually equipped with automatic charging mechanisms and temperature controls. The most common type of municipal incinerator consists of a refractory-lined chamber with a grate upon which refuse is burned. It is usually batch-fed. In some newer incinerators, water-walled furnaces are used. Some pit incinerators were also in operation for disposal of municipal refuse (13).

Chlorine emissions from incineration are predominantly in the form of hydrogen chlorides. Only trace amounts of chlorine gas have been detected (14). Chlorine

emissions from municipal incinerators are therefore considered negligible. The same also applies to chlorine emissions from industrial and commercial incineration. A chlorine emission rate of 2 g/day (15) from sewage sludge incineration results in negligible emissions.

Limited Canadian source testing data indicated that the concentration of chlorine in the fly ash of a boiler burning waste wood was negligible. Chlorine emissions from wigwam burners are therefore considered negligible.

2.6 Emissions from Miscellaneous Sources

Wood is consumed in forest fires and the burning of slash, resulting in negligible emissions of chlorine. This is similar to that determined for wigwam burners.

Due to the lack of data on the combustion of paint, rubber and vinyl plastics that may contain chlorine, no chlorine emissions could be estimated for structural fires.

REFERENCES

1. Klingman, C.L., "Chlorine", Preprint 1976, Mineral Facts and Problems, U.S. Bureau of Mines.

2. Stahl, Q., "Preliminary Air Pollution Survey of Chlorine Gas: A Literature Review", U.S. Dept. of Health, Education and Welfare, National Air Pollution Control Administration (Oct. 1969).

3. Statistics Canada, "Specified Chemicals (1978-Dec)." Publication No. 46-002.

4. U.S. National Research Council, "Chlorine and Hydrogen Chloride", National Academy of Sciences. Report ISBN 0-309-02519-2 (Washington, D.C. 1976).

5. Environment Canada, Air Pollution Control Directorate, "Air Pollution Emissions and Control Technology: Chlor-Alkali Industry", Report EPS 3-AP-75-6 (March 1976).

6. Department of Industry, Trade and Commerce, Ottawa.

7. Environment Canada, Air Pollution Control Directorate, "Air Pollution Emissions and Control Technology: Wood Pulping Industry". Report EPS 3-AP-77-6 (March 1979).

8. Ministry of Environment of British Columbia.

9. Environment Canada, Water Pollution Control Directorate, "Sulphite Pulping Spent Liquor Recovery and Effluent Treatment". Report EPS 3-WP-72-2 (Dec. 1972).

10. Handbook of Non-Ferrous Metallurgy; Recovery of the Metals, 2nd edition (1945) edited by D.M. Liddel, McGraw Hill, New York.

11. Chemical and Process Technology Encyclopedia, edited by D.M. Considine, McGraw Hill, New York (1974).

12. Proposed Standard and Health Effects of Ambient Chlorine, Environmental Health Resource Center. Report 11EQ 76-07 (Oct. 1976).

13. Environment Canada, Air Pollution Control Directorate, "A Nationwide Inventory of Emissions of Air Contaminants (1976)". Report EPS-3-AP-80-1 (Jan. 1981).

14. Gerstle, R.W., and Devitt, T.W. "Chlorine and Hydrogen Chloride Emissions and Their Control," Presented at the 64th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, paper 71-25 (June 27 - July 2, 1971).

15. Gordon, G.E., Greenberg, R.R. and Zoller, W.H., "Atmospheric Emissions of Elements on Particles from the Parkway Sewage Sludge Incinerator" Environmental Science and Technology, Volume 15, Number 1, January 1981, pp. 64-70.

BIBLIOGRAPHY

Franconeri, P., & Kaplan, L., "Determination and Evaluation of Stack Emissions from Municipal Incinerators", Journal of Air Pollution Control Association, 26(9), page 887 ff. (Sept. 1976).

McFarland, A., "Control Technology for Toxic and Hazardous Air Pollutants", Illinois Institute of Environmental Quality (Dec. 1974).

Mitre Corporation, "Chlorine: Material Flow Through Economy Showing Primary Emissions Sources". Report MTR-6401 Vol. II (May 1973).

Noyes Data Corporation, "Chlorine (In Air)", Environmental Sources and Emissions Handbook, Environmental Technology Handbook No. 2 (1975).

Patterson, J.W., "State-of-Art for the Inorganic Chemical Industry: Inorganic Pesticides", Dept. of Environmental Engineering, Illinois Inst. of Tech., publication NTIS PB 240 959 (March 1975).

Process Research Inc., "Air Pollution From Chlorination Processes". Report APTD-1110, publication NTIS PB 218 048 (March 1972).

U.S. Environmental Protection Agency, Air Pollution Control Office, "Atmospheric Emissions From Chlor-Alkali Manufacture". Report AP 80, publication NTIS PB 197 652 (1971).

U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Programs, "Chlorine and Air Pollution: An Annotated Bibliography". Report AP 99, publication NTIS PB 203 355 (July 1971).

Environnement Canada
Environment Canada

ɔnmental
ɔtion
ɔe

Inventaire national des sources et des émissions de chlore (1978)

Canada

Analyse économique et technique
Rapport SPE 3-EP-83-8

Direction générale des programmes de protection de l'environnement
Décembre 1983

SÉRIE DE RAPPORTS DU SERVICE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Les rapports d'analyse économique et technique portent sur les revues de l'état des connaissances, les relèves de bibliothèques, les inventaires industriels ainsi que leurs recommandations connexes dans les cas où celles-ci n'impliquent aucune recherche expérimentale. Ces analyses sont entreprises, soit par un organisme extérieur, soit par le personnel du Service de la protection de l'environnement.

Les autres catégories de la série de rapports du S.P.E. comprennent les groupes suivants: règlements, codes et accords; politique et planification; développement technologique; surveillance; guides de formation; rapports et exposés à des enquêtes publiques et impacts environnementaux.

Les demandes relatives aux rapports du Service de la protection de l'environnement doivent être adressées au Service de la protection de l'environnement, Environnement Canada, Ottawa, Ontario, K1A 1C8, Canada.

INVENTAIRE NATIONAL DES SOURCES ET DES ÉMISSIONS DE CHLORE (1978)

Direction de la gestion des programmes
Direction générale des programmes de protection de l'environnement
Service de la protection de l'environnement
Environnement Canada

SPE 3-EP-83-8
Décembre 1983

AVIS

Tout commentaire relatif au présent rapport doit être adressé à

M. Arthur Sheffield
Direction de la gestion des programmes
Service de la protection de l'environnement
Environnement Canada
Ottawa (Ontario)
K1A 1C8

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1983
N° de cat. En 48-3/83-8
ISBN 0-662-52825-5
IMPRIMERIE BEAUREGARD LIMITÉE

RÉSUMÉ

Les émissions atmosphériques de chlore de diverses sources au Canada ont été estimées pour l'année 1978. Les données présentées dans le présent rapport sont résumées au tableau 1.

On évalue, pour cette année, le total des rejets de chlore dans l'atmosphère à 5 802 tonnes. L'industrie des pâtes au sulfate en rejetterait 70,2 p. 100. Géographiquement, la Colombie-Britannique et le Québec sont respectivement le siège de 35,3 p. 100 et de 25,9 p. 100 de ces émissions, dues principalement à l'industrie des pâtes au sulfate.

Dans toute la mesure du possible, les estimations se sont fondées sur les plus récentes données dont on disposait pour le Canada et elles pourraient être modifiées à mesure que d'autres données deviennent accessibles.

TABLEAU 1 SOMMAIRE DES EMISSIONS DE CHLORE PAR PROVINCE ET PAR SECTEUR, EN 1978 (en tonnes)

	T.-N.	Î.-P.-É.	N.-É.	N.-B.	Qué.	Ont.	Man.	Sask.	Alb.	C.-B.	Yuk. et T.-N.-O.	Canada	% du Total
Émissions naturelles*													
Procédés industriels													
Industrie du chlore	-	-	1	1	7	13	-	1	5	8	-	36	0,6
Préparation du chlorate de sodium	-	-	46	128	476	97	56	-	-	508	-	1311	22,6
Pâtes au sulfate	-	-	99	315	726	917	N	177	318	1520	-	4072	70,2
Pâtes au bisulfate	N	-	17	27	84	32	N	-	-	9	-	169	2,9
Aluminium de première fusion	-	-	-	-	205	-	-	-	-	N	-	205	3,5
Sources industrielles diverses	N	N	N	N	2	4	< 1	< 1	1	1	N	9	0,2
TOTAL	N	N	163	471	1500	1063	56	178	324	2046	N	5802	
Pourcentage du total	N	N	2,8	8,1	25,9	18,3	1,0	3,1	5,6	35,3	N		100%

* Inconnu
N: Négligeable

TABLE DES MATIÈRES

		Page
RÉSUMÉ		i
ABSTRACT		
LISTE DES FIGURES		iv
LISTE DES TABLEAUX		v
1.	INTRODUCTION	1
1.1	Objet	1
1.2	Présence naturelle	1
1.3	Propriétés et utilisations	1
1.4	Préparation du chlore	3
2.	ORIGINES ET IMPORTANCE DES ÉMISSIONS DE CHLORE	5
2.1	Émissions naturelles	5
2.2	Émissions industrielles	5
2.2.1	Industrie du chlore	5
2.2.2	Préparation du chlorate de sodium	7
2.2.3	Fabrication de la pâte au sulfate (*kraft*)	11
2.2.4	Fabrication de la pâte au bisulfite	13
2.2.5	Aluminium de première fusion	13
2.2.6	Sources industrielles diverses	15
2.3	Émissions dues à la combustion à des sources fixes	16
2.4	Émissions par les moyens de transports	16
2.5	Émissions dues à l'incinération des déchets solides	16
2.6	Émissions d'origines diverses	17
RÉFÉRENCES		18
BIBLIOGRAPHIE		19

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1	USINES DE CHLORE AU CANADA, EN 1978	4
2	SCHÉMA DU PROCÉDÉ UTILISANT DES CELLULES À MERCURE	8
3	SCHÉMA DU PROCÉDÉ UTILISANT DES CELLULES À DIAPHRAGME	9
4	SCHÉMA DE LA PRÉPARATION DU CHLORATE DE SODIUM	10
5	SCHÉMA DU PROCÉDÉ KRAFT	12
6	SCHÉMA DU PROCÉDÉ AU BISULFITE	14

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1	SOMMAIRE DES ÉMISSIONS DE CHLORE PAR PROVINCE ET PAR SECTEUR EN 1978	ii
2	PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU CHLORE	2
3	ÉMISSIONS DE CHLORE DE DIVERSES SOURCES INDUSTRIELLES, EN 1978	16

1 INTRODUCTION

1.1 Object

Le présent rapport a pour objet de répertorier et d'évaluer les sources d'émissions atmosphériques de chlore au Canada, en 1978. La plus grande part des renseignements qu'il contient provient de réponses à des questionnaires, le reste de publications, y compris de Statistique Canada, d'inventaires antérieurs et de consultations avec des associations professionnelles et des organismes gouvernementaux compétents.

L'évaluation des émissions se fonde le plus souvent possible sur les données les plus récentes dont on dispose pour le Canada. Ces évaluations sont les meilleures approximations possibles; elles donnent une bonne idée de l'importance des émissions de chlore inventoriées au Canada pour l'année de base 1978.

1.2 Présence naturelle

Le chlore libre gazeux est extrêmement rare à l'état naturel en raison de sa grande réactivité avec de nombreuses substances (1). Dans la nature, il ne se trouve que sous la forme de composés comme le sel gemme (NaCl), la sylvine (KCl) et la carnallite ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$) qui ne sont que quelques exemples parmi les plus communs. Il s'en trouve aussi en quantités quasi illimitées dans les lacs salés, les eaux saumurées souterraines et les océans. Les gaz volcaniques contiennent aussi de très petites quantités de chlore gazeux (2). La croûte terrestre renferme en moyenne 0,15 p. 100 de chlore (2).

1.3 Propriétés et utilisations

Le chlore fait partie du groupe VII A du tableau périodique. Avec le fluor, le brome et l'iode, il forme le groupe des halogènes, mot dérivé du grec signifiant "qui produit des sels".

Aux températures et pressions normales, le chlore élémentaire, jaune-vert, est un gaz toxique environ 2,5 fois plus lourd que l'air. Son odeur piquante est très caractéristique. Bien qu'il soit ininflammable, il est très réactif et, à l'instar de l'oxygène, capable d'entretenir la combustion de bien des matières, en particulier des métaux. Le chlore réagit avec l'eau pour former de l'acide chlorhydrique (HCl) et hypochloreux (HClO). Au-dessous de 9,6°C, il forme aussi un hydrate ($Cl_2 \cdot 8H_2O$). Aux températures normales, le chlore anhydre ne réagit pas avec le cuivre, le fer, le plomb, le nickel et l'acier, mais humide, il réagit avec presque tous les métaux (sauf l'or, le platine et le titane). Avec les éléments non métalliques, il réagit beaucoup et parfois très

rapidement mais, à des températures normales, il ne réagit ni avec l'oxygène ni avec l'azote. Le chlore a beaucoup d'affinité pour l'hydrogène auquel il se combine directement pour former du chlorure d'hydrogène. Il réagit aussi fortement avec bon nombre de composés organiques pour donner des dérivés organochlorés. Le tableau 2 présente certaines propriétés physiques du chlore (2).

TABLEAU 2 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU CHLORE (2)

Formule moléculaire	Cl_2	(sous forme de gaz diatomique)
Nombre atomique	17	
Poids moléculaire	35,46	
Isotopes connus	35, 37	
Point d'ébullition (°C)	-34,05	
Point de fusion (°C)	-100,98	
Couleur (gaz)	Vert-jaunâtre	
Couleur (liquide)	Ambre clair	
Odeur (caractéristique)	Pénétrante et irritante	
Masse volumique du gaz anhydre à 0°C (g/L)	3,21	
Masse volumique, à l'état liquide à 0°C (g/L)	14,68	
Solubilité, à 20°C (parties de Cl_2 par partie de H_2O)	2,3	
Tension de vapeur à 20°C (kPa)	191,93	

Le seuil de perception de l'odeur du chlore se situe à 1,0 mg/m^3 (0,3 ppm). Quant à la concentration maximale admissible, elle a été fixée à 3,0 mg/m^3 (1 ppm) pour une journée de travail de 8 heures (2).

Le chlore est largement utilisé au stade final de la fabrication des produits chimiques. C'est le cas pour des produits chimiques inorganiques comme l'acide chlorhydrique, le dioxyde de soufre (agent de blanchiment), l'hydrazine (carburant de fusée) et les dérivés organochlorés comme les alcanes halogènes (chlorofluorométhanes) et les solvants chlorés tels le dichlorure d'éthylène (additif antidétonnant ajouté à l'essence).

Dans la production des plastiques, l'emploi du chlore connaît un grand essor. Le chlorure de vinyle ($CH_2 = CHCl$), grand intermédiaire de certains plastiques, peut se polymériser pour former de très grosses molécules de chlorure de polyvinyle. Le chlorure de vinylidène ($CH_2 = C\ Cl_2$) peut se polymériser en chlorure de polyvinylidène. Les plastiques contenant du chlore sont offerts sur le marché comme films protecteurs, revêtements de plancher, isolants électriques, tuyaux, matériaux de rembourrage, élastomères, etc.

L'industrie des pâtes et papiers consomme beaucoup de chlore, principalement sous forme élémentaire ou de dioxyde de chlore. Les deux produits sont utilisés comme agent de blanchiment pour produire du papier blanc.

À titre de traitement germicide, la chloration de l'eau potable et des eaux usées ne nécessite pas beaucoup de chlore, mais du point de vue de la civilisation, il s'agit d'une de ses principales applications. Bien qu'en petites quantités, le chlore joue aussi un rôle important dans la fabrication des pesticides, des germicides, des rodenticides et des herbicides classés de façon générale comme produits agricoles. Le chlore entre aussi dans la composition des produits javellisants, pharmaceutiques et cosmétiques, des produits d'extraction en métallurgie, des lubrifiants, des agents extincteurs, des adhésifs, des additifs alimentaires et des fluides hydrauliques.

1.4 Préparation du chlore

Au Canada, il y avait, en 1978, 13 usines qui ont produit 940 700 tonnes de chlore (3). L'emplacement des usines est indiqué à la figure 1.

Trois procédés (décrits au par. 2.2.1) sont généralement employés pour préparer le chlore: la cellule à mercure, la cellule à diaphragme et la cellule à membrane échangeuse d'ions. Étant donné la nécessité de se conformer au règlement fédéral sur les émissions de mercure, on assiste actuellement à la fermeture de la plupart des vieilles usines de chlore qui employaient des cellules au mercure, tandis que s'accroît l'emploi des cellules à diaphragme.

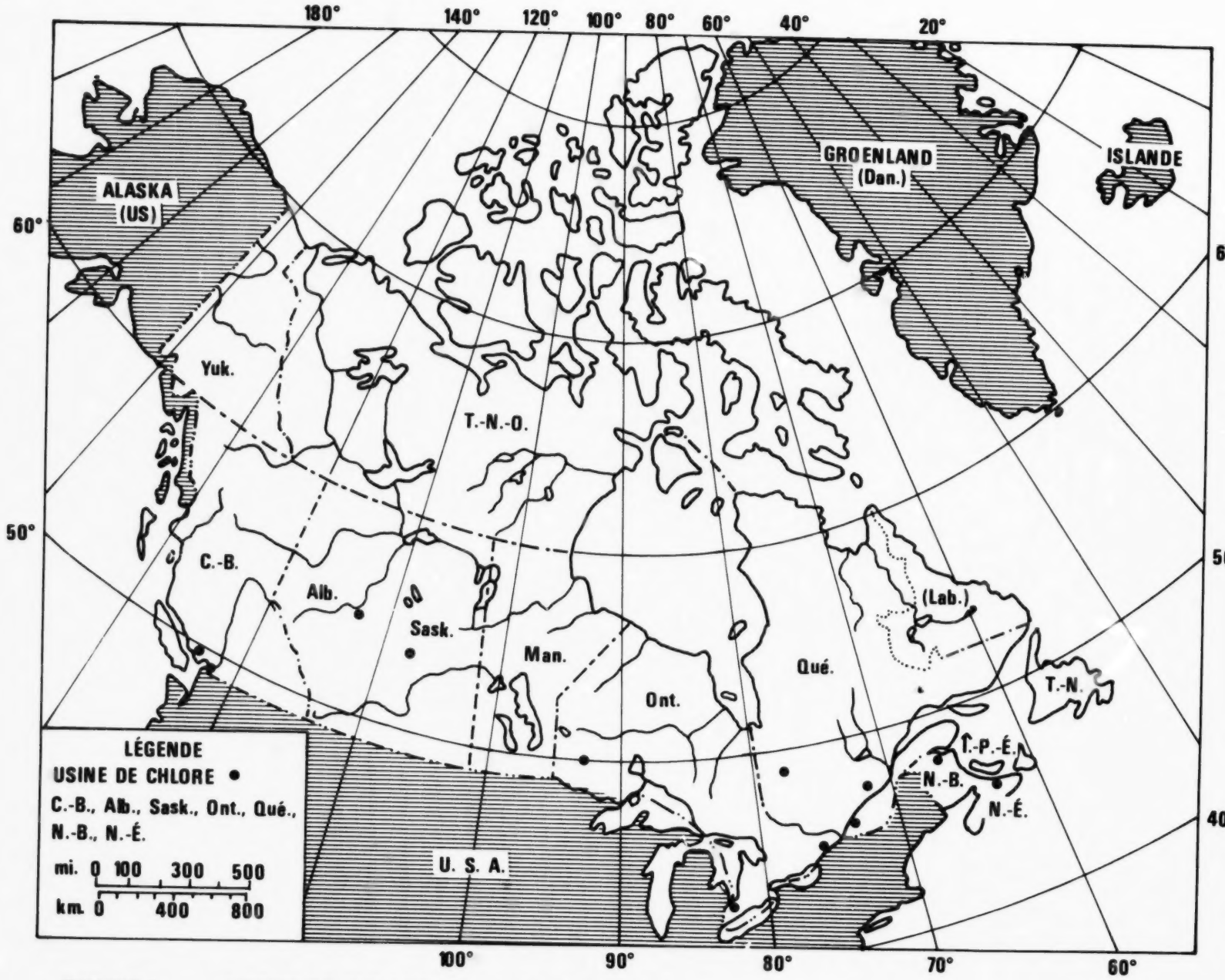


FIGURE 1 USINES DE CHLORE AU CANADA, EN 1978

2 ORIGINES ET IMPORTANCE DES ÉMISSIONS DE CHLORE

2.1 Émissions naturelles

On ne dispose pas d'information sur les concentrations de chlore d'origine naturelle dans l'air ambiant.

Le chlore peut être produit en faibles concentrations à la suite de diverses réactions atmosphériques. Des composés chlorés combinés au dioxyde d'azote peuvent, par exemple, réagir pour former du chlorure de nitrosyle, qui peut se décomposer photochimiquement pour donner du chlore libre et du monoxyde d'azote. Du chlore libre peut aussi se former dans l'atmosphère par réaction de l'ion chlore avec l'ozone.

Sous l'action du rayonnement solaire visible, le chlore gazeux moléculaire est décomposé en ses atomes de chlore qui catalyseront des réactions en chaîne et donneront d'autres composés réactifs à radicaux libres. Bon nombre de ces réactions aboutissent à la formation de chlorure d'hydrogène (4).

2.2 Émissions industrielles

Elles ont été évaluées pour certains secteurs de l'économie canadienne, retenus en raison de leur activité susceptible de donner lieu à des rejets de chlore.

Comme on l'a signalé plus tôt, les données proviennent de réponses à des questionnaires, de facteurs d'émission calculés d'après les réponses aux mêmes questionnaires ou tirés de publications et de communications personnelles.

Les émissions dues à l'utilisation des combustibles dans ces secteurs industriels ont été classées émissons dues à l'utilisation industrielle de combustibles à des installations fixes. Dans ce cas, les émissions de chlore sont toutefois négligeables car la plus grande partie du chlore rejeté se trouve sous forme de chlorure d'hydrogène (voir le par. 2.3) qui n'entre pas dans le cadre de la présente étude.

2.2.1 Industries du chlore (5). Quand le courant passe entre deux électrodes immergées dans une solution d'électrolyte, celui-ci se décompose. C'est ce qu'on appelle l'électrolyse. Les électrodes, la solution et le récipient qui la contient forment l'électrolyseur (cellule électrolytique). Si l'électrolyte est le chlorure de sodium, l'électrolyse produit du chlore, de la soude caustique (hydroxyde de sodium) et de l'hydrogène. Le produit de départ utilisé dans l'industrie canadienne du chlore est surtout une saumure de chlorure de sodium.

La réaction globale est la suivante:

$$2NaCl + 2H_2O + \text{énergie électrique} \longrightarrow 2\,NaOH + Cl_2 + H_2$$

(chlorure de sodium) (eau) (hydroxyde de sodium) (chlore) (hydrogène)

Dans une cellule simple, ces produits peuvent se mélanger et réagir. Le chlore réagira avec l'hydroxyde de sodium en solution pour produire de l'hypochlorite de sodium et du chlorure de sodium. Le chlore réagira aussi violemment avec l'hydrogène pour produire du chlorure d'hydrogène. Afin de récupérer les produits désirés, on a mis au point des cellules qui séparent le chlore et l'hydroxyde de sodium. Toutes les cellules industrielles permettent de récupérer ces produits et d'ajouter la saumure en continu.

La cellule au mercure et la cellule à diaphragme sont les deux modèles le plus utilisés. Dans la première, la cathode (négative) se forme par un flux de mercure qui s'écoule continuellement d'un bout à l'autre de la cellule. Le sodium (métal) qui se dépose à la cathode s'amalgame avec le mercure. L'amalgame est retiré de la cellule pour empêcher le sodium de réagir avec le chlore libéré à l'anode (positive). L'amalgame, ensuite décomposé en présence d'eau, forme de l'hydroxyde de sodium et de l'hydrogène. Les règlements fédéraux visant au contrôle de la présence de mercure dans les effluents liquides (1972) et des émissions atmosphériques de mercure (1975) ont entraîné la fermeture ou la conversion au procédé de cellules à diaphagme de 10 usines de cellules au mercure. À la fin de 1982, il ne restait au Canada que 5 usines utilisant le procédé des cellules au mercure.

Dans la cellule à diaphragme, un diaphragme perméable sépare l'anode de la cathode, ce qui empêche le chlore d'entrer en contact avec l'hydroxyde de sodium ou l'hydrogène. La plupart des diaphragmes se composent de fibres d'amiante qui recouvrent des cathodes d'acier. Traditionnellement, les anodes étaient faites de graphite et ne duraient que quelques mois, mais, depuis peu, des anodes de métal, d'une durée de vie pouvant aller jusqu'à 7 ans, sont largement adoptées.

On a mis récemment au point un troisième genre de cellule: la cellule à membrane. Dans ce cas, on sépare physiquement le chlore de l'hydroxyde de sodium par une membrane échangeuse d'ions. Du Pont commercialise ces membranes, constituées de polymères d'hydrocarbures perfluorés, sous l'appellation commerciale de Nafion. Certaines de ces membranes sont perméables aux ions sodium, mais imperméables aux autres ions et molécules. Comme les ions chlore ne peuvent passer du compartiment anodique au compartiment cathodique et qu'il ne s'écoule aucun liquide à travers la

membrane, la solution d'hydroxyde de sodium déposée dans le compartiment cathodique ne comprend guère de sel. On n'a pas encore expérimenté dans l'industrie la durée de vie de ces membranes, mais on pense qu'elle devrait être de plusieurs années. Pour ce qui est construction et leur configuration, les cellules à membranes sont analogues aux cellules à diaphragme.

Les figures 2 et 3 représentent respectivement les schémas des procédés à cellules au mercure et à cellules à diaphragme (5).

Les émissions de chlore dans l'atmosphère par ces procédés résultent surtout de la purge des gaz consécutive au refroidissement du chlore qui s'échappe du compartiment anodique; de l'élimination de l'eau contenue dans le chlore gazeux séché à l'acide sulfurique et du soufflage d'air sur la solution de saumure épuisée dans le procédé à cellule à mercure.

D'après les réponses aux questionnaires, on a calculé que le facteur d'émission de chlore s'élevait à $3{,}79 \times 10^5$ tonne/tonne de chlore produit. D'après ce facteur et la production de chlore (3, 6), les émissions de chlore du secteur auraient été le 36 tonnes en 1978.

2.2.2 Préparation du chlorate de sodium. Le chlorate de sodium est préparé par l'électrolyse d'une saumure saturée et acidifiée contenant une petite quantité de bichromate de sodium. Les produits de l'électrolyse sont l'hydroxyde de sodium à la cathode et le chlore à l'anode, mais comme la cellule ne contient pas de diaphragme, les produits se mélangent et forment de l'hypochlorite de sodium, qui s'oxyde immédiatement en chlorate. La réaction globale est la suivante:

$$\underset{\text{(chlorure de sodium)}}{NaCl\ (aq)} + \underset{\text{(eau) (énergie)}}{2\ H_2O\ (\ell)} \longrightarrow \underset{\text{(chlorate de sodium)}}{NaClO_3\ (aq)} + \underset{\text{(hydrogène)}}{3H_2\ (g)}$$

On ajoute du chlorure de baryum pour précipiter le chromate présent. Une fois que le précipité s'est déposé, on pompe la solution à travers un filtre à sable dans des cuves où elle est neutralisée par du carbonate de sodium anhydre et traitée dans un évaporateur à double effet. Après avoir laissé décanter la solution afin d'en extraire le chlorure de sodium, on la filtre, la refroidit, puis l'essore dans une centrifugeuse et enfin on la sèche. La figure 4 représente le schéma de la préparation du chlorate de sodium.

Dans ce procédé, du chlore s'échappe principalement au cours de l'électrolyse et se retrouve dans les gaz dégagés par la cellule. D'après les réponses aux questionnaires, le facteur d'émission est de $5{,}12 \times 10^{-3}$ tonne de chlore par tonne de chlorate de

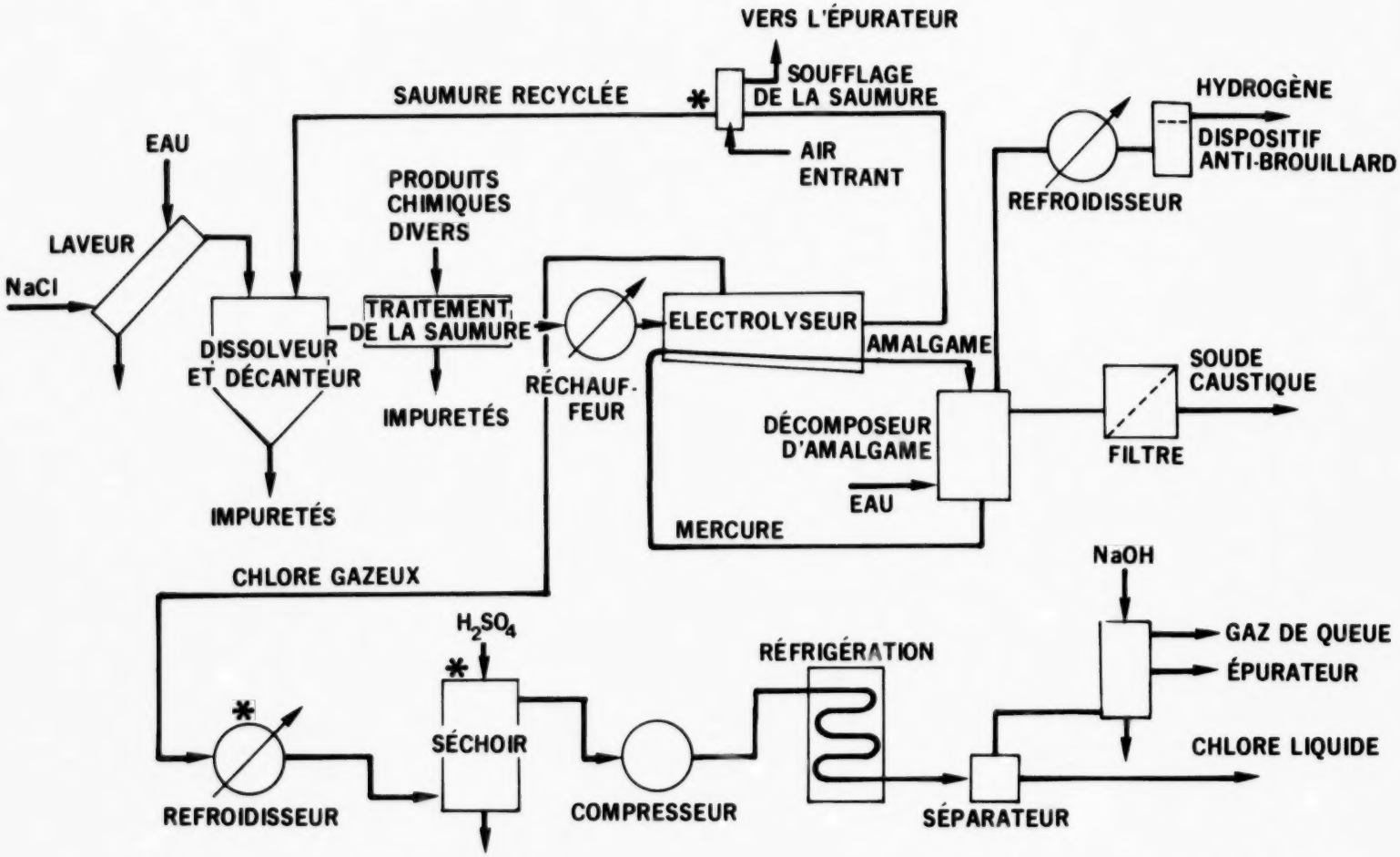
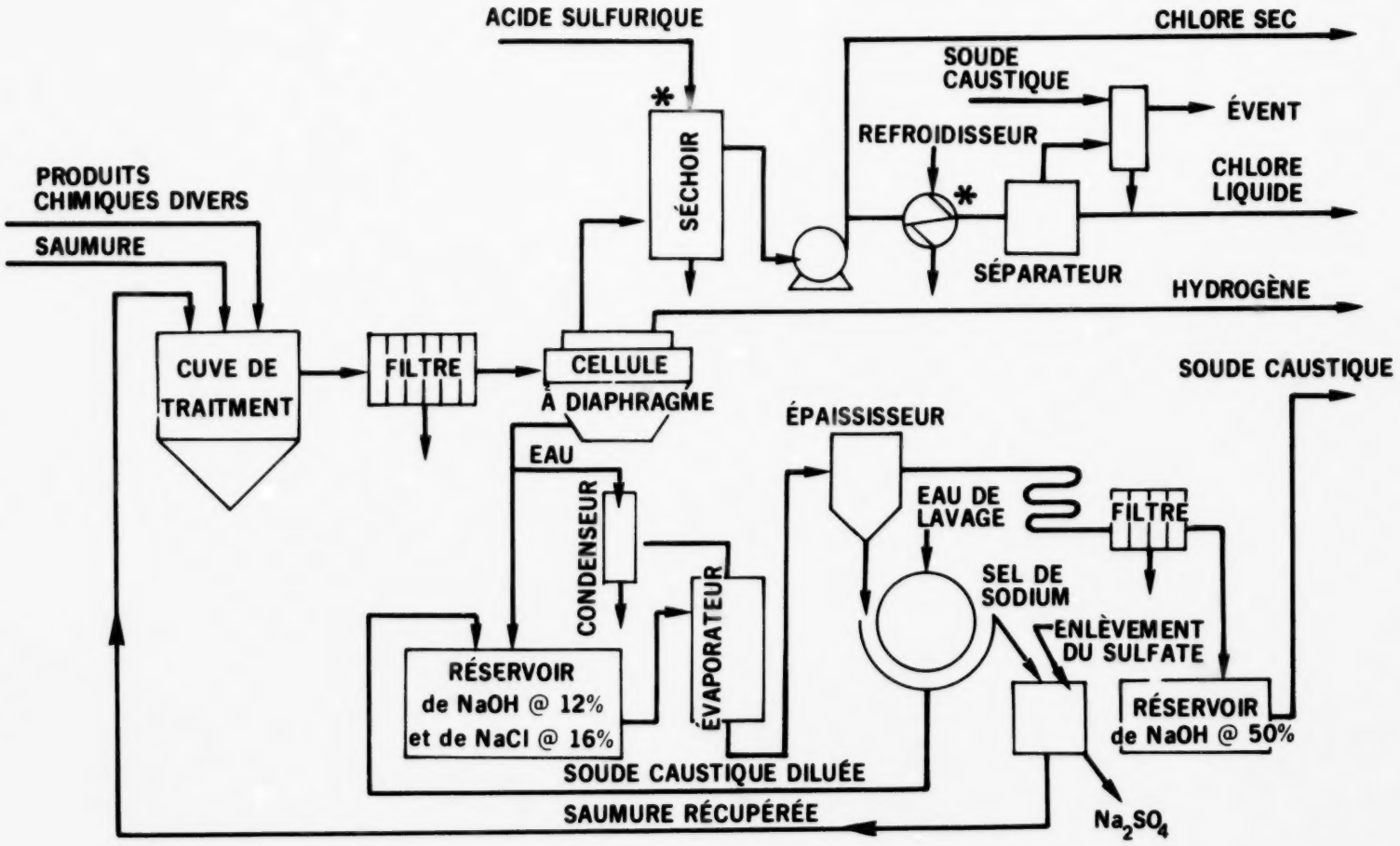
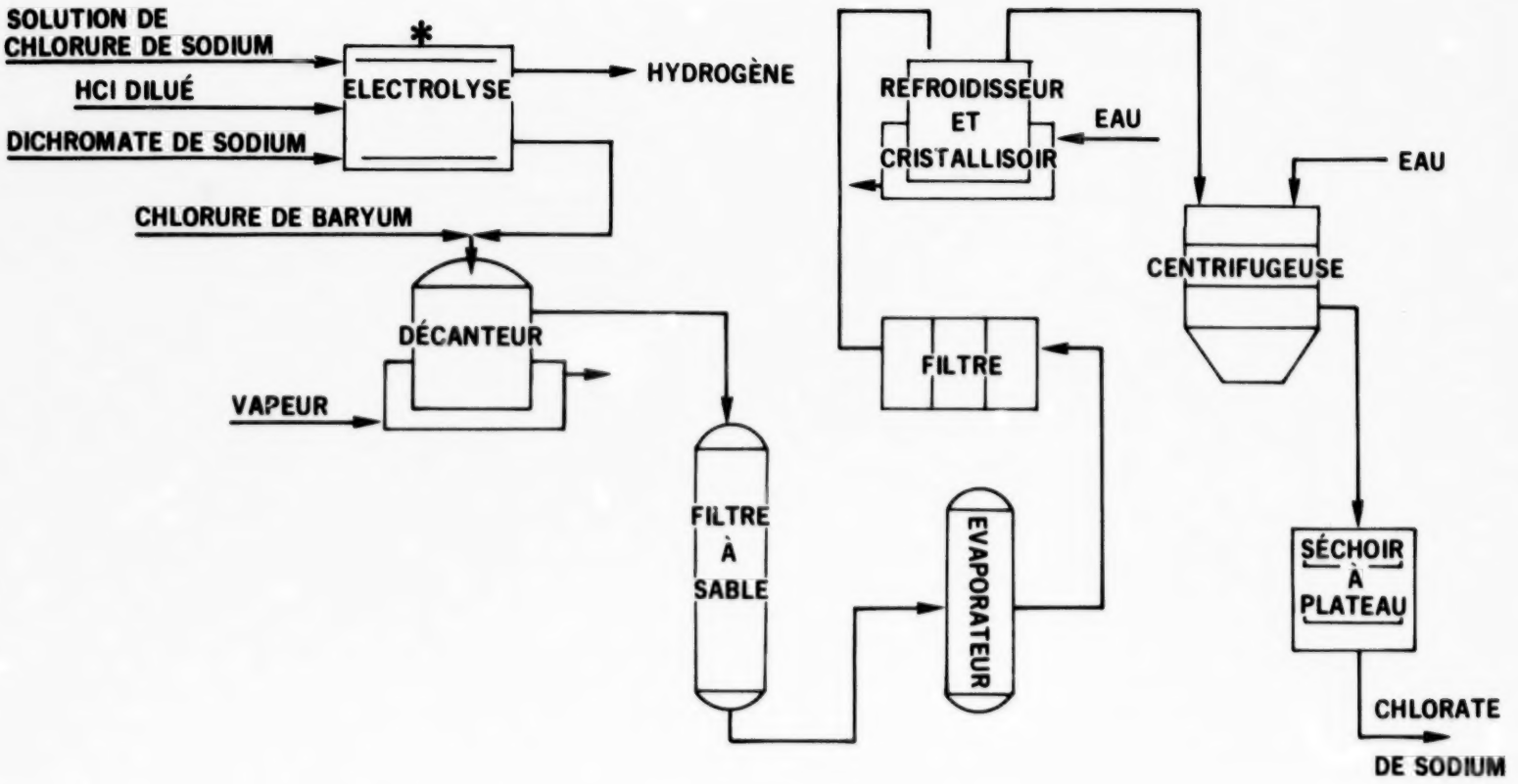


FIGURE 2 SCHÉMA DU PROCÉDÉ UTILISANT DES CELLULES AU MERCURE



* Principales sources d'émissions de chlore

FIGURE 3 SCHÉMA DU PROCÉDÉ UTILISANT DES CELLULES À DIAPHRAGME



* Principales sources d'émissions de chlore

FIGURE 4 SCHÉMA DE LA PRÉPARATION DU CHLORATE DE SODIUM

sodium. D'après ce facteur et la production totale de ce produit, les émissions de chlore dues à la fabrication de chlorate de sodium auraient été de 1311 tonnes, en 1978.

2.2.3 Fabrication de la pâte au sulfate (kraft). Pour fabriquer de la pâte chimique, on doit extraire la cellulose du bois en dissolvant la lignine, qui retient les fibres de cellulose entre elles. Dans le procédé au sulfate, les copeaux de bois sont mélangés à une solution aqueuse de sulfure de sodium et de soude (lessive blanche) pour être cuits sous pression dans un lessiveur. L'opération terminée, on déverse le contenu du lessiveur dans une cuve où, par soufflage, la lessive (appelée ici liqueur noire) contenant la lignine dissoute est presque entièrement éliminée. On passe alors à la concentration et à la combustion de la liqueur noire pour récupérer les produits chimiques qu'elle contient, tandis que la pâte est raffinée, lavée et blanchie.

On concentre d'abord la lessive noire dans des évaporateurs à effet multiple jusqu'à ce qu'elle contienne 50 p. 100 de matières solides, puis dans un cyclone, un laveur Venturi ou un évaporateur à cascade où, par contact direct avec les gaz chauds de carneaux du four de récupération, elle atteint une teneur en matières solides de 60 à 70 p. 100. Ainsi concentrée, elle est pulvérisée dans le four de récupération où la fraction organique brûle tandis que l'inorganique en fusion, ou salin, se dépose au fond. Avec la lessive verte, formée par la dissolution du salin, on reforme de la soude caustique grâce à l'ajout de chaux éteinte (CaO) et on obtient du carbonate de calcium qui précipite. La regénération de la chaux vive se fait par déshydratation et calcination des boues résiduaires dans un four rotatif.

Les fibres lavées et raffinées peuvent donner, sans autre traitement, la pâte non blanchie à partir de laquelle on fabriquera du papier kraft, du carbon pour boîte, etc. On peut aussi envoyer la pâte raffinée dans un atelier de blanchiment où, pour parfaire sa blancheur, on lui fera subir une combinaison de traitements au chlore, au dioxyde de chlore, à l'hypochlorite de sodium et à une substance caustique.

La figure 5 donne le schéma du procédé au sulfate (7).

Les émissions de chlore proviennent surotut de l'atelier de blanchiment. Du chlore peut s'échapper des générateurs de dioxyde de chlore, des tours de blanchiment, des hottes des cuves de lavage et des réservoirs d'étanchéité. Les évents de l'atelier de blanchiment sont généralement équipés de laveurs à la soude pour éliminer le chlore. Pour chiffrer les émissions, on a utilisé un facteur d'émission de 0,64 x 10^{-3} tonne de chlore par tonne de pâte produite, et supposé que 75 p. 100 de la pâte était blanchie dans l'Est du Canada, 100 p. 100 en Saskatchewan et en Alberta et qu'il n'y avait pas de

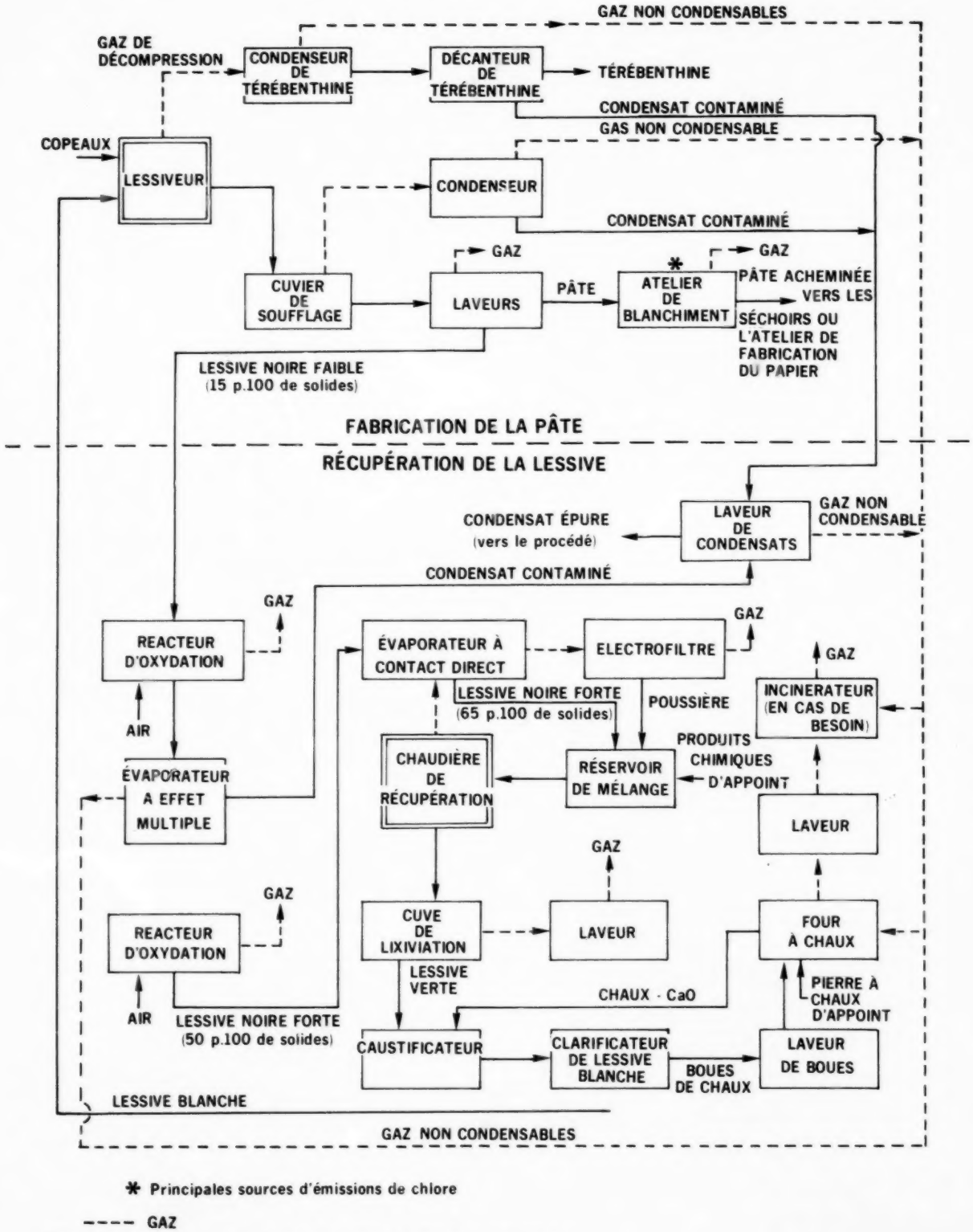


FIGURE 5 SCHÉMA DU PROCÉDÉ KRAFT (6)

blanchiment au Manitoba. La Colombie-Britannique a produit ses propres chiffres d'émission de chlore (8).

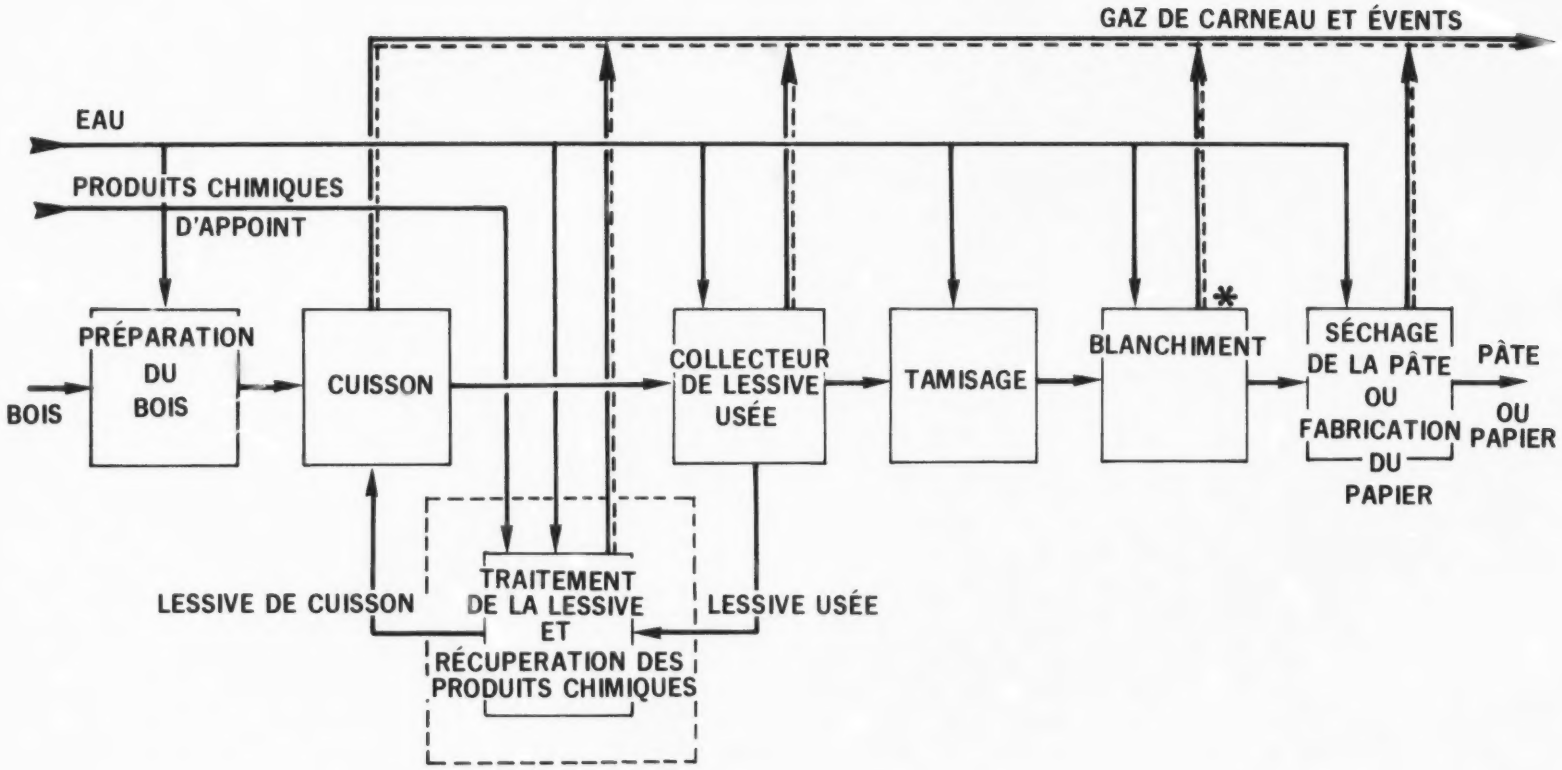
En 1978, les émissions de chlore dues à la fabrication de pâte au sulfate ont été estimées à 4 072 tonnes.

2.2.4 Fabrication de la pâte au bisulfite. Les procédés utilisés sont analogues au procédé kraft (voir le par. 2.2.3). On chauffe les copeaux sous pression dans une solution aqueuse contenant un produit chimique de cuisson. Il s'agit d'un acide qu'on prépare en brûlant du soufre et en faisant réagir le dioxyde de soufre ainsi produit dans une colonne d'absorption avec une base chimique inorganique (carbonate ou hydroxyde de magnésium, de calcium, de sodium ou d'ammonium) en solution ou en suspension. Pour que l'acide soit suffisamment concentré pour cuire la pâte, on y ajoute habituellement du dichlorure de soufre dégagé des lessiveurs. Au cours des 15 dernières années, la plupart des fabriques ont opté pour un nouveau procédé au bisulfite pour fabriquer le papier journal. Avec le nouveau procédé, le produit de cuisson est du bisulfite de sodium ou de magnésium. L'agent de cuisson contient très peu d'acide sulfureux et est par conséquent moins acide que l'ancien. Il faut donc travailler à des températures et des pressions plus élevées. Les réactions de cuisson permettent d'éliminer la lignine plus sélectivement, ce qui donne une pâte plus forte et de meilleurs rendements (7).

On traite la pâte au bisulfite comme dans les fabriques de pâte au sulfate, ce qui comprend un blanchiment. La figure 6 représente le schéma du procédé au bisulfite (9). Les émissions de chlore se produisent surtout au cours du blanchiment. On limite généralement de façon satisfaisante ces émissions en traitant dans des laveurs à soude ou à eau les dégagements des installations de blanchiment.

D'après les réponses aux questionnaires, le facteur d'émission de chlore s'établit à $2,7 \times 10^4$ tonne/tonne de pâte au bisulfite (14). Si l'on se base sur ce facteur et sur la production de pâte au bisulfite (14) et que l'on suppose que 25 p. 100 de la pâte est blanchie, les émissions de chlore par cette industrie atteignent 169 tonnes.

2.2.5 Aluminium de première fusion. Par attaque de la bauxite on obtient l'alumine qui traitée à son tour, donne l'aluminium. En 1978, une seule usine produisait de l'alumine au Canada. Pour produire l'alumine, il faut broyer et pulvériser la bauxite lui ajouter de l'hydroxyde de sodium et ainsi obtenir de l'aluminate de sodium. Voici la réaction globale:



✱ Principales sources d'émissions de chlore

FIGURE 6 SCHÉMA DU PROCÉDÉ AU BISULFITE

$$Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 2\,NaOH \longrightarrow 2\,NaAlO_2 + 4\,H_2O$$

(bauxite) (hydroxyde de sodium) (aluminate de sodium) (eau)

Les impuretés comme l'oxyde ferrique, la silice et le titane forment un précipité connu sous le nom de boues rouges que l'on sépare de la solution. La liqueur d'aluminate de sodium est filtrée et pompée dans des réservoirs où, après environ 60 heures, l'hydroxyde d'aluminium est précipité et séparé de la solution. La calcination de l'hydroxyde d'aluminium partiellement anhydre produit de l'alumine pure à 99 p. 100 (10,11). On expédie vers d'autres usines, au Québec, environ 50 p. 100 de toute l'alumine produite à cet endroit. Deux autres usines, situées au Québec et en Colombie-Britannique, importent l'alumine.

Dans l'unique usine productrice d'alumine au Canada, l'hydroxyde de sodium a été produit sur place par l'électrolyse d'une saumure. La majeure partie du chlore ainsi obtenue a été liquéfiée et vendue. Le rejet de chlore dans l'atmosphère a surtout été sous la forme de chlorure d'hydrogène.

On obtient l'aluminium métallique par la réduction électrolytique de l'alumine pure dans un bain de cryolithe fondue (Na_3AlF_6). Dans les cuves à anode Söderberg la pâte anodique est cuite par l'énergie dégagée par la cuve réductrice elle-même. L'aluminium fondu se dépose à la cathode tandis que de l'oxygène est libéré à l'anode. L'aluminium en fusion est retiré périodiquement du fond de la cuve. La cuve d'électrolyse fonctionne en continu et de l'alumine nouvelle est ajoutée quand c'est nécessaire. L'aluminium est coulé en lingots ou utilisé dans des alliages (10,11).

Pour la production d'alliages, on a recours au chlore, à l'azote et au chlorure de sodium pour réduire les pertes par oxydation et éliminer les impuretés. En 1976, une seule usine d'aluminium de première fusion au Canada a fait état d'émissions de 205 tonnes de chlore à la suite de la coulée de pièces. On suppose que les émissions ont été du même ordre en 1978.

2.2.6 Sources industrielles diverses. On a étudié les secteurs industriels suivants pour déterminer dans quelle mesure ils contribuaient aux rejets de chlore. Ces secteurs sont: l'aluminium de seconde fusion, la production de pièces en alliage de métaux non-ferreux, la production d'agents nettoyants et de détersifs, divers procédés chimiques (chloration du phénol, production d'hydrocarbures chlorés, etc.).

Les rejets totaux de chlore par ces secteurs atteignent 9 tonnes, comme l'indique le tableau 3, page 16.

TABLEAU 3 ÉMISSIONS DE CHLORE DE DIVERSES SOURCES INDUSTRIELLES, EN 1978

Source	Émissions (kg)	
Aluminium de seconde fusion	132	
Production de pièces en alliages de non-ferreux	124	
Composés détersifs et nettoyants	8 300	
Industrie chimique	717	
Total	9 273	≃ 9 tonnes

2.3 Émissions dues à la combustion à des sources fixes

Les sources fixes de combustion sont groupées dans quatre classes: centrales électriques, domiciles, commerces et industries. Les principaux combustibles sont des gaz (gaz naturel, propane, butane), des huiles (diesel, légères, lourdes) et le charbon.

Parmi ces combustibles, seules certaines variétés de charbon (Mid-West des États-Unis) ont une forte teneur en chlore. Ces émissions ont cependant été en majeure partie sous forme de chlorure d'hydrogène ou de chlorures. Dans une expérience, il a été établi que de 93 à 98 p. 100 du chlore a été dégagé sous la forme de chlorure d'hydrogène et que la différence est demeurée dans les cendres (4,12). On en a donc conclu que les émissions de chlore par les sources fixes étaient négligeables.

2.4 Émissions par les moyens de transport

Les moyens de transport considérés ici sont: les véhicules automobiles mus à l'essence, les chemins de fer, les navires, les aéronefs, les véhicules non routiers à essence et les véhicules à moteur Diesel. Les principaux combustibles sont: l'essence, l'huile diesel, l'huile lourde, l'huile légère, le carburant pour avion et le kérosène. À part l'essence pour véhicules automobiles, ces carburants ne contiennent pas de chlore, ou très peu. Des substances comme le dichlorure d'éthylène combiné à des composés de plomb antidétonnants on été ajoutées à l'essence. D'après les évaluations, les émissions de chlore gazeux par les véhicules automobiles sont cependant négligeables (4).

2.5 Émissions dues à l'incinération des déchets solides

Les incinérateurs municipaux peuvent normalement brûler plus de 50 tonnes de déchets par jour. Ils sont habituellement munis de régulateurs de température et de mécanismes automatiques de chargement. Le modèle le plus courant consiste en une

chambre à garnissage réfractaire, munie d'une grille sur laquelle les rebuts sont brûlés et il est habituellement alimenté par lots. Dans certains modèles plus récents, on emploie des fours à rideau d'eau. Certains incinérateurs à fosse sont aussi employés pour brûler les déchets urbains (13).

Les émissions de chlore dues à l'incinération sont surtout sous la forme de chlorure d'hydrogène. Seules des quantités infimes de chlore gazeux ont été décelées (14), et on considère par conséquent qu'elles sont négligeables. Il en est de même pour les émissions de chlore dues à l'incinération pratiquée dans l'industrie et les commerces. L'incinération des boues résiduaires dégage 2 g de chlore par jour (15), ce qui est tout aussi négligeable.

D'après les résultats de contrôles à la source réalisés au Canada, la teneur en chlore dans les cendres volantes des déchets de bois brûlés dans les chaudières a été négligeable. Comme les brûleurs coniques brûlent du bois, on considère que les émissions de chlore par ces appareils sont négligeables.

2.6 Émissions d'origines diverses

Comme c'est aussi du bois qui est brûlé au cours des incendies de forêt et de l'incinération des rémanents, on considère que les émissions de chlore sont négligeables comme dans le cas des brûleurs coniques.

Par manque de données, on n'a pas pu évaluer les émissions de chlore qui pourraient résulter de la destruction de peintures, de caoutchouc et de plastiques de vinyle au cours des incendies de bâtiments.

TABLEAU 3 ÉMISSIONS DE CHLORE DE DIVERSES SOURCES INDUSTRIELLES, EN 1978

Source	Émissions (kg)	
Aluminium de seconde fusion	132	
Production de pièces en alliages de non-ferreux	124	
Composés détersifs et nettoyants	8 300	
Industrie chimique	717	
Total	9 273	≃ 9 tonnes

2.3 Émissions dues à la combustion à des sources fixes

Les sources fixes de combustion sont groupées dans quatre classes: centrales électriques, domiciles, commerces et industries. Les principaux combustibles sont des gaz (gaz naturel, propane, butane), des huiles (diesel, légères, lourdes) et le charbon.

Parmi ces combustibles, seules certaines variétés de charbon (Mid-West des États-Unis) ont une forte teneur en chlore. Ces émissions ont cependant été en majeure partie sous forme de chlorure d'hydrogène ou de chlorures. Dans une expérience, il a été établi que de 93 à 98 p. 100 du chlore a été dégagé sous la forme de chlorure d'hydrogène et que la différence est demeurée dans les cendres (4,12). On en a donc conclu que les émissions de chlore par les sources fixes étaient négligeables.

2.4 Émissions par les moyens de transport

Les moyens de transport considérés ici sont: les véhicules automobiles mus à l'essence, les chemins de fer, les navires, les aéronefs, les véhicules non routiers à essence et les véhicules à moteur Diesel. Les principaux combustibles sont: l'essence, l'huile diesel, l'huile lourde, l'huile légère, le carburant pour avion et le kérosène. À part l'essence pour véhicules automobiles, ces carburants ne contiennent pas de chlore, ou très peu. Des substances comme le dichlorure d'éthylène combiné à des composés de plomb antidétonnants on été ajoutées à l'essence. D'après les évaluations, les émissions de chlore gazeux par les véhicules automobiles sont cependant négligeables (4).

2.5 Émissions dues à l'incinération des déchets solides

Les incinérateurs municipaux peuvent normalement brûler plus de 50 tonnes de déchets par jour. Ils sont habituellement munis de régulateurs de température et de mécanismes automatiques de chargement. Le modèle le plus courant consiste en une

chambre à garnissage réfractaire, munie d'une grille sur laquelle les rebuts sont brûlés et il est habituellement alimenté par lots. Dans certains modèles plus récents, on emploie des fours à rideau d'eau. Certains incinérateurs à fosse sont aussi employés pour brûler les déchets urbains (13).

Les émissions de chlore dues à l'incinération sont surtout sous la forme de chlorure d'hydrogène. Seules des quantités infimes de chlore gazeux ont été décelées (14), et on considère par conséquent qu'elles sont négligeables. Il en est de même pour les émissions de chlore dues à l'incinération pratiquée dans l'industrie et les commerces. L'incinération des boues résiduaires dégage 2 g de chlore par jour (15), ce qui est tout aussi négligeable.

D'après les résultats de contrôles à la source réalisés au Canada, la teneur en chlore dans les cendres volantes des déchets de bois brûlés dans les chaudières a été négligeable. Comme les brûleurs coniques brûlent du bois, on considère que les émissions de chlore par ces appareils sont négligeables.

2.6 Émissions d'origines diverses

Comme c'est aussi du bois qui est brûlé au cours des incendies de forêt et de l'incinération des rémanents, on considère que les émissions de chlore sont négligeables comme dans le cas des brûleurs coniques.

Par manque de données, on n'a pas pu évaluer les émissions de chlore qui pourraient résulter de la destruction de peintures, de caoutchouc et de plastiques de vinyle au cours des incendies de bâtiments.

RÉRÉRENCES

1. Klingman, C.L., "Chlorine", Preprint 1976, Mineral Facts and Problems, U.S. Bureau of Mines.

2. Stahl, Q., "Preliminary Air Pollution Survey of Chlorine Gas: A Literature Review", U.S. Dept. of Health, Education and Welfare, National Air Pollution Control Administration (Oct. 1969).

3. Statistique Canada, "Certains produits chimiques (1978-déc.)" Publication n° 46-002.

4. U.S. National Research Council, "Chlorine and Hydrogen Chloride", National Academy of Sciences. Report ISBN 0-309-02519-2 (Washington, D.C. 1976).

5. Environnement Canada, Direction générale de l'assainissement de l'air, "Pollution atmosphérique et techniques antipollution dans l'undustrie du chlore," Rapport EPS 3-AP-75-6 (mars 1976).

6. Industrie et Commerce Canada, Ottawa.

7. Environnement Canada, Direction générale de l'assainissement de l'air, "Les techniques de lutte contre la pollution atmosphérique dans l'industrie de la pâte de bois", Rapport EPS 3-AP-77-6F, (mars 1979).

8. Ministère de l'environnement de la Colombie-Britannique.

9. Environnement Canada, Direction générale de la lutte contre la pollution des eaux, "Sulphite Pulping Spent Liquor Recovery and Effluent Treatment", Rapport EPS 3-WP-72-2 (déc. 1972).

10. Handbook of Non-Ferrous Metallurgy; Recovery of the Metals, 2nd edition (1945) edited by D.M. Liddel, McGraw Hill, New York.

11. Chemical and Process Technology Encyclopedia, edited by D.M. Considine, McGraw-Hill, New York (1974).

12. Proposed Standard and Health Effects of Ambient Chlorine, Environmental Health Resource Center. Report 11EQ 76-07 (Oct. 1976).

13. Environnement Canada, Direction générale de l'assainissement de l'air, "Inventaire national des émissions de polluants atmosphériques (1976)", Rapport EPS 3-AP-80-1F (janvier 1981).

14. Gerstle, R.W., and Devitt, T.W. "Chlorine and Hydrogen Chloride Emissions and Their Control," Presented at the 64th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association paper 71-25 (June 27 - July 2, 1971).

15. Gordon, G.E., Greenberg, R.R. and Zoller, W.H., "Atmospheric Emissions of Elements on Particles from the Parkway Sewage Sludge Incinerator" Environmental Science and Technology, Volume 15, Number 1, January 1981, pp. 64-70.

BIBLIOGRAPHIE

Franconeri, P., & Kaplan, L., "Determination and Evaluation of Stack Emissions from Municipal Incinerators", Journal of Air Pollution Control Association, 26(9), page 887 ff. (Sept. 1976).

McFarland, A., "Control Technology for Toxic and Hazardous Air Pollutants", Illinois Institute of Environmental Quality (Dec. 1974).

Mitre Corporation, "Chlorine: Material Flow Through Economy Showing Primary Emissions Sources". Report MTR-6401 Vol. II (May 1973).

Noyes Data Corporation, "Chlorine (In Air)", Environmental Sources and Emissions Handbook, Environmental Technology Handbook No. 2 (1975).

Patterson, J.W., "State-of-Art for the Inorganic Chemical Industry: Inorganic Pesticides", Dept. of Environmental Engineering, Illinois Inst. of Tech., publication NTIS PB 240 959 (March 1975).

Process Research Inc., "Air Pollution From Chlorination Processes". Report APTD-1110, publication NTIS PB 218 048 (March 1972).

U.S. Environmental Protection Agency, Air Pollution Control Office, "Atmospheric Emissions From Chlor-Alkali Manufacture". Report AP 80, publication NTIS PB 197 652 (1971).

U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Programs, "Chlorine and Air Pollution: An Annotated Bibliography". Report AP 99, publication NTIS PB 203 355 (July 1971).

POOR

QUALITY

ORIGINAL